

**STUDIEN ZU ABBILDUNGSEIGENSCHAFTEN
DER HÜCKEL-PARAMETER**

Rainer Brüggemann
—

1977
—



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553810_0073

STUDIEN ZU ABBILDUNGSEIGENSCHAFTEN DER HÜCKEL-PARAMETER

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
des
Fachbereichs Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München



vorgelegt
von
Rainer Brüggemann
Juni 1977



1. Berichterstatter: Prof. Dr.J.Voitländer

2. Berichterstatter: Prof. Dr.G.Binsch

Tag der mündlichen Prüfung: 5.12.77

Meinen Eltern

Mein Dank gilt

Herrn Prof.Dr.J. Voitländer

für die Überlassung des Themas und für zahlreiche
Diskussionen,

Herrn Dr.W.Sänger

für viele katalysierende Gespräche,

der Deutschen Forschungsgemeinschaft,

die einen Teil der vorliegenden Arbeit finanziell
ermöglichte und

der Bayerischen Akademie der Wissenschaften

für die Bereitstellung von Rechenhilfsmitteln

am Leibniz Rechenzentrum.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
1.1.	Existenzberechtigung semiempirischer Parameter	1
1.2.	Zielsetzung	5
2.	Grundlagen der abbildungstheoretischen Deutung	8
2.1.	Das Tripel (z, φ, y)	8
2.1.1.	Die Parameter z_i und y_r	8
2.1.2.	Die Abbildung φ	9
2.2.	Hauptkriterien für eine „gute“ semiempirische Theorie	12
2.3.	Die Abbildung φ als Transformation (Zusammenfassung)	19
3.	Die Modellabbildung φ^M	21
3.1.	Das Modell	21
3.2.	Bemerkungen zu φ^M	24
3.3.	Die graphentheoretische Kopplung	27
3.4.	Zusammenfassung	29
4.	Die Ergebnisse I	30
4.1.	Realisierung der graphentheoretischen Kopplung	30
4.1.1.	Das Matrixelement H_{11}	30
4.1.2.	Das Matrixelement H_{12}	32
4.1.3.	Folgerungen	33
4.2.	Anwendungen der Funktionaldeterminante	38
4.2.1.	Kurzer Abriss ihrer Eigenschaften	38
4.2.2.	Studien an ad hoc Modellabbildungen φ^M_{GK}	40
4.2.3.	Vorzeichenanalyse	45
4.2.4.	Numerische Ergebnisse	48
4.3.	Eine spezielle Darstellung für H_{ij} und S	53
4.4.	Zusammenfassung	59
5.	Die Ergebnisse II	61
5.1.	Projektionen	61
5.1.1.	Aufgabenstellung	61
5.1.2.	Die „starre“ Projektion	63
5.1.3.	Die effektive Funktionalmatrix	67
5.1.4.	Folgerung	70
5.2.	Die graphisch-numerische Methode ($2p_\sigma$ - und $2p_\pi$ -Orbitale)	73
5.2.1.	Die grundsätzliche Durchführung φ^M	73
5.2.2.	Die Höhenliniennetzkarten für φ^M bzw. $\tilde{\varphi}^M$	75
5.2.3.	Folgerungen	79
5.2.4.	Interpretation	89

5.3.	Eine Anwendung der Höhenliniennetzkarten	94
5.3.1.	Das Modell	94
5.3.2.	Die rücktransformierten CT-Gebiete	97
5.4.	Zusammenfassung	100
6.	Diskussion	102
6.1.	Die Bedeutung einschränkender Bedingungen	102
6.2.	Verallgemeinerung von ϕ^M	104
6.3.	Folgerungen aus (6-1)	114
6.4.	Grenzen des Abbildungskonzepts	118
6.5.	Zusammenfassung	121
7.	Schluß	123
7.1.	Ausblick	123
7.2.	Zusammenfassung	128
8.	Anhang	133
8.1.	Diagramme	133
8.2.	Tabellen zum homonuklearen Fall	152
8.3.	Abkürzungen und einige verwendete Zeichen	154
8.4.	Literatur	156

Lebenslauf

1. Einleitung

1.1. Existenzberechtigung semiempirischer Parameter

Die Berechnung von zeitunabhängigen Moleküleigenschaften geht von der SCHRÖDINGER-Gleichung aus:

$$\hat{H} \psi = E \psi \quad (1-1)$$

Zur Behandlung dieser Gleichung haben sich im wesentlichen zwei Gruppen von quantenchemischen Verfahren entwickelt:

Die sog. ab-initio-Methoden und semiempirischen Methoden.

Die ab-initio-Methoden:

Abgesehen von Modellen, die unvermeidbar in die Aufstellung des HAMILTON-Operators $\hat{H}$ eingehen, weisen ab-initio-Methoden keine zusätzlichen Annahmen auf:

Sie vermeiden in ihrem weiteren Vorgehen Abschätzungen, Vernachlässigungen und Zuweisungen experimenteller Daten an bestimmte Rechenausdrücke.

Daß die Berechnung chemisch interessierender Moleküle und die Beantwortung typischer chemischer Fragestellungen noch nicht Routine ist, liegt an folgendem:

- a) Der beträchtliche numerisch-mathematische Aufwand zur Lösung der Gleichung (1-1) ist nur mit dem

Einsatz großer elektronischer Datenverarbeitungsanlagen zu meistern.

- b) Die Rechenzeit steigt etwa mit der vierten Potenz der Zahl der Elektronen ¹.
- c) Oft wird selbst bei mittelgroßen Molekülen die Genauigkeitsgrenze nicht erreicht, die für chemisch relevante Schlüsse notwendig ist ².
- d) Es lassen sich Daten von ab-initio-Rechnungen nicht notwendig in ein chemisches Begriffssystem einordnen, ihre Rückübersetzung in bewährte chemische Vorstellungen ist nicht immer eindeutig möglich ³.

Diesen Schwierigkeiten zufolge zielen ab-initio-Verfahren auf die möglichst genaue Berechnung einzelner Moleküle, auf Überprüfung spezieller Lösungsmethoden und auf die Klärung von Modellvorstellungen.

Damit gehen sie aber an wichtigen Problemstellungen der Chemie vorbei:

Denn gerade die Berechnung eines einzelnen herausgegriffenen Moleküls löst dieses in eine so große Menge an Zahlenmaterial auf, daß der wichtige Prozess des Vergleichens und des Analogieschlusses in der Chemie eher behindert als erleichtert wird.

Dies ist in der zweiten Gruppe quantenchemischer Verfahren von Aufbau und Absicht her anders:

Die semiempirischen Methoden:

Hier werden nicht alle notwendigen Größen berechnet, sondern ein Teil von ihnen abgeschätzt oder vernachlässigt. Besonders charakteristisch aber für diese Verfahren ist die Zuordnung experimenteller Daten zu bestimmten Ausdrücken und die Verwendung dieser numerisch fixierten Größen für weitere Moleküle. In semiempirischen Methoden spielen also die „Parameter“ zumindest in der Formulierung mathematischer Beziehungen - eine entscheidende Rolle.

Das Konzept der Parametrisierung stellt einen wesentlichen Fortschritt in der theoretischen Behandlung chemischer Fragen dar:

- a) Die Parametrisierung löst (zumindest partiell) das Korrelationsproblem und überwindet die teilweise mühsame und schwierige Erfassung der Elektronenwechselwirkung in dem Sinne, daß diese Beiträge in experimentell ermittelten Größen subsumiert zu denken sind ².
- b) Das Konzept der Parametrisierung impliziert außerdem Größen, die sich von Molekül zu Molekül übertragen lassen sollten. Wäre dies nicht möglich, so könnte man nicht erwarten, mit Hilfe des an einem Molekül oder einer Gruppe von Molekülen erhaltenen Parametersatz erfolgreich Eigenschaften anderer Moleküle zu berechnen.

Dies heißt, daß innerhalb der semiempirischen Theorie ein „Baukastenprinzip“ gilt, das seine Entsprechung in den chemischen „Bausteinen“ Atom und Valenzstrich findet.

- c) In Abhängigkeit der Näherungsstufe werden Geometrie des Moleküls, Hybridisation und die beteiligten Atomorbitale vorgegeben und z.T. in verbalen Vereinbarungen über die Parameter fixiert.
- d) Es wird der vergleichende Standpunkt betont. Die Aufgabe ist also nicht, einzelne experimentelle Daten zu reproduzieren, sondern sie besteht vielmehr darin, den Analogieschluss in der Chemie quantitativ zu begleiten und zu unterstützen.

Neben ab-initio-Rechnungen an einzelnen Molekülen (physikalischer Standpunkt) steht also gleichberechtigt ein theoretisches Modell, das für viele Moleküle (chemischer Standpunkt) mit einem System von Kennzahlen „ K_{μ} “ (Orbitalenergien, Elemente der Bindungsordnungsmatrizen u.s.w.) ordnend und interpretierend wirkt.

Der Verzicht auf (maßvolle) Parametrisierung macht quantentheoretische Verfahren nicht notwendig besser ⁴, sondern für viele Fragestellungen der Chemie ungeeigneter.

1.2. Zielsetzung

Um semiempirische Theorien zu deuten, konstruiert man beispielsweise effektive HAMILTON-Operatoren und leitet daraus Eigenschaften semiempirischer Parameter ab. Dieses Vorgehen ist aufwendig und führt in letzter Konsequenz zum Ersatz der zu deutenden semiempirischen Theorie ^{2,5}.

Hier soll eine weniger aufwendige (und nicht ab-initio-gemäße) Methode vorgestellt werden. Sie wird am Beispiel der HMO-Theorie entwickelt , denn das Verfahren von E.HÜCKEL ⁶ erfüllt die in 1.1. geschilderten Anforderungen als semiempirische Theorie und besticht durch seine innere Geschlossenheit, wie es überzeugend graphentheoretische Arbeiten zeigen ⁷.

In Ablehnung also von Methoden, die sich dem ab-initio Standpunkt zuordnen lassen, soll folgender Weg eingeschlagen werden:

Um Moleküle mit Hilfe von Kennzahlen „ K_μ ” zu beschreiben, die aus einem quantenmechanischen Formalismus resultieren, ordnet man den HÜCKEL-Parametern „ γ_r ” feste Zahlenwerte zu.

Auf der anderen Seite ist zu erwarten, daß die HÜCKEL-Parameter mit Parametern „ z_i ” durch ein (i.allg. nicht-lineares) Gleichungssystem verknüpft sind:

$$\left. \begin{array}{l} y_1 = \varphi_1(z_1, z_2, \dots, z_i, \dots) \\ y_2 = \varphi_2(z_1, z_2, \dots, z_i, \dots) \\ \vdots \\ y_r = \varphi_r(z_1, z_2, \dots, z_i, \dots) \end{array} \right\} (1-2)$$

Die Größen z_i weisen einen „a priori Charakter“ in dem Sinne auf, daß sie (im Gegensatz zu Elektronenortskordinaten) in SCHRÖDINGER-Gleichungen unterschiedlicher Näherungsstufe als Parameter auftreten.

Faßt man die z_i zu einem Tupel z zusammen und löst man (1-2) zu gegebenen festen numerischen Werten von y_r nach z auf, so ist von Interesse, ob

a) es Lösungen gibt,

b) wenn ja, wieviele

wobei jedoch nicht interessiert, wie die Lösungen im einzelnen numerisch aussehen.

Gelingt es für das System (1-2) nachzuweisen, daß es eine eindeutige Relation zwischen HÜCKEL-Parametern und den Parametern einer SCHRÖDINGER-Gleichung darstellt, so ist eine qualitative Fundierung der HÜCKEL-Theorie (bzw. von HÜCKEL-ähnlichen Theorien) sichergestellt.

Die Frage nach der Zahl der Lösungen und nicht nach den Lösungen selbst macht diese Methode unabhängig von der mehr oder weniger genauen Darstellung von (1-2). Diese „Freiheit“ in der Konstruktion von (1-2) ausnützend, bleiben Wechselwirkungen oder Effekte, die nicht explizit in der HMO-Theorie auftreten, unberücksichtigt. Es handelt sich hierbei vor allem um die Elektronenwechselwirkung und um Korrelations „effekte“. Da diese Beiträge in einer nicht näher spezifizierten Weise in den Parametern der HÜCKEL-Theorie enthalten sind, ist es notwendig, die Änderung der Zahl der Lösungen zu betrachten, wenn man von Modellvorstellungen zu umfassenderen Beschreibungen übergeht.

Die vorliegende Arbeit verfolgt also folgendes Ziel:
Die HÜCKEL-Parameter und die typischen Arbeitsweisen mit ihnen

- i) Zuordnung von Zahlenwerten
- ii) Variation der Zahlenwerte, etwa zur Simulation induktiver Effekte u.s.w.

sollen anhand der Eigenschaften von Gleichungssystemen wie (1-2) qualitativ gerechtfertigt werden.

Die dazu notwendige Vorgehensweise weicht von der sonst üblichen ab und stellt den Abbildungsbegriff in den Vordergrund. Die dazu wichtigsten Eigenschaften der Abbildung werden im folgenden Kapitel zusammengestellt.

2. Grundlagen der abbildungstheoretischen Deutung

2.1. Das Tripel (z, φ, y)

2.1.1. Die Parameter z_i und y_r

$z := (z_1, z_2, \dots, z_i, \dots)$ z ist ein Tupel von „a priori“ Parametern, die in der SCHRÖDINGER-Gleichung (in bestimmter Näherungsstufe) auftreten.

Sie können mit (effektiven) Kernladungszahlen und mit geometrischen Informationen, wie z.B. Bindungsabständen identifiziert werden. Zahlenwerte für die z_i sind nur insofern von Interesse, als sie das Abbildungsverhalten (Singularitäten u.s.w.) zu erkennen gestatten.

$y := (y_1, y_2, \dots, y_r, \dots)$ y ist ein Tupel von HÜCKEL-Parametern.

Es enthält auch Parameter für heteronukleare Systeme und daher i.allg. verschiedene COULOMB- „ α_i “ und Resonanzintegrale „ β_{ij} “.

Das Überlappungsintegral „ S “, das kein typischer HÜCKEL-Parameter ist (S wird entweder vernachlässigt oder aus analytisch gegebenen Atomorbitalen ⁸ berechnet, nicht aber an experimentellem Material justiert) wird im Tupel y nicht berücksichtigt.

Die Werte für y sollen das Zahlenmaterial umfassen, das in der Praxis für HÜCKEL-Parameter verwendet wird.

Diese, aus den Erfordernissen der semiempirischen Praxis resultierende, Menge der y -Tupel wird mit „ $\tilde{M}$ “ bezeichnet. (Vergl. dazu: 2.2.)

2.1.2. Die Abbildung φ

$\varphi := (\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_r, \dots)$ φ ist ein Tupel von Funktionen φ_r , die in (1-2) verwendet werden.

φ wird als Abbildung aufgefaßt:

$$\varphi: \mathbb{R}^n \longrightarrow \tilde{M} \subset \mathbb{R}^n \quad +)$$

$$\varphi: z \longmapsto y \quad (2-1)$$

(Darin ist $\mathbb{R}^n$ der reelle n -dimensionale euklidische Raum.)

Für vorgegebene Tupel y und einer Menge „ R “, bestehend aus den Tupeln z , wird je nach Konstruktion von φ eine unterschiedliche Verknüpfung von y mit z erhalten. Dabei interessieren an φ nur die Eigenschaften, die entscheiden, ob und wieviele Lösungen z es zu gegebenem y gibt. Dieser Standpunkt berechtigt dazu, anstelle von φ

a) auch Abbildungen zu betrachten, die φ überall in R gut approximieren (sog. „benachbarte“ Abbildungen⁹⁾)
oder

b) auch ad hoc gebildete Modellabbildungen anzusehen,

+) $\subset$: Zeichen für Teilmenge, d.h. $\tilde{M}$ ist Teilmenge von $\mathbb{R}^n$

die nur qualitativ ähnlich zu φ sind. (Vergl. Kap. 3 und 4.1.) Eine ähnliche Auffassung ist bei R. THOM¹⁰ (Seite 4) zu finden.

Die Behandlung von (1-2) nicht als Gleichungssystem, sondern als Abbildung vereinfacht manche Argumente, ohne wesentliche mathematische Konsequenzen nach sich zu ziehen.

Als „Abbildung“ muß φ eine eindeutige Relation sein. Dies ist nicht nur mathematisch relevant, sondern setzt auch voraus, daß die HÜCKEL-Parameter in eindeutiger Weise, also z.B. nur an Einelektroneneigenschaften im Grundzustand justiert werden sollen. Läßt man nämlich diese Einschränkung fallen, so ist, wie FREED² gezeigt hat, eine Mehrdeutigkeit der Relation (2-1) zu erwarten.

Darauf ist auch von R. McWEENY¹¹ hingewiesen worden, der je nach betrachteter Moleküleigenschaft für die Justierung der HÜCKEL-Parameter, verschiedene explizite Darstellungen für α_i und β_{ij} (im Rahmen eines SCF-Schemas) gefunden hat.

Aus diesen Gründen ist die Forderung, daß φ eine eindeutige Relation ist und daher als Abbildung bezeichnet werden darf, nicht trivial.

Um sich ein φ zu verschaffen, kann man davon ausgehen, daß durch die Vorschrift

$$\alpha_i = \int \eta_i \hat{H} \eta_i d\tau$$

$$\beta_{ij} = \underbrace{\int \eta_i \hat{H} \eta_j d\tau}_{\text{y} \longleftarrow \text{z}} \quad (2-2)$$

eine Beziehung zwischen y und z gegeben ist. Ob (2-2) als „Integral“ eine unmittelbare analytische Vorschrift für φ darstellt, oder nur zu einer Identifikation (FREED, IWATA ¹²) dienen soll, sei hier dahingestellt. In (2-2) sind die η_i normierte und (i.allg.) orthogonalierte Atomorbitale und $\hat{H}$ ist ein Operator, der (gemäß HMO-Konzept ⁶) nur auf ein Elektron wirkt.

2.2. Hauptkriterien für eine „gute“ semiempirische Theorie

Gute semiempirische Theorien durch „vernünftige“ Parametrisierungsschemata systematisch zu erzeugen, ist ein Anliegen der ab-initio-Theorien geworden ^{2,12}. In dieser Arbeit wird ein Parametrisierungsschema bereits vorausgesetzt (nämlich das von E.HÜCKEL), so daß sich die Frage nach einer guten semiempirischen Theorie in natürlicher Weise aus der Schlußrichtung

$$Y \implies Z$$

ergibt. Dies führt zu folgenden Anforderungen:

- a) Es soll zu festen Werten für die HÜCKEL-Parameter y_r immer wenigstens ein Tupel von a priori Parametern z_i geben.

Zu numerischen Werten für die y_r kommt man durch

- i) Justierung an experimentellen Daten
- ii) Variation der y_r in

$$K_\mu = h_\mu(y_1, y_2, \dots) \quad (2-3)$$

um die Auswirkung auf K_μ zu untersuchen. Dabei bewährt sich, daß die y_r anschaulich interpretiert und in ein chemisches Begriffssystem einbezogen

werden können ^{13,14}.

Zu festem y (bezeichnet mit y^*) soll es also Urbildtupel $z^*_{(k)}$ geben. Sie sind untereinander durch den Index (k) unterschieden. D.h.:

$$y^* = \varphi(z^*_{(1)}) = \varphi(z^*_{(2)}) = \dots$$

mit $z^*_{(1)} \neq z^*_{(2)} \neq \dots$ (paarweise verschieden)

Beispiel ¹⁵ :

$$\begin{pmatrix} p_1 \\ p_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos q_2 \cdot e^{q_1} \\ \sin q_2 \cdot e^{q_1} \end{pmatrix} \quad (2-4)$$

Lösungen von (2-4) zu festem p^* sind:

$$q^*_{(k)} = \begin{pmatrix} q_1^* \\ q_2^* + 2\pi \cdot k \end{pmatrix} \quad k = 0, 1, \dots$$

Günstigstenfalls sollte es für alle Tupel y der Menge $\tilde{M}$ Urbildtupel z geben, also:

$$\tilde{M} \subset \varphi(R) \quad \tilde{M} \text{ ist Teilmenge der Bildmenge „} \varphi(R) \text{“}.$$

Eine solche Forderung bezogen auf die Abbildung φ heißt, daß diese surjektiv sein soll ¹⁶. Anders

ausgedrückt: Es sei

$$L(\varphi, R, y)$$

die Zahl der Lösungen von (1-2) mit gegebenem φ ,
 R und y , dann soll gelten:

$$L(\varphi, R, y) \geq 1 \quad \text{für alle } y \in \tilde{M} \quad (2-5)$$

- b) Wenn φ in Bezug auf $\tilde{M}$ surjektiv ist, dann ist ein loser Zusammenhang mit der SCHRÖDINGER-Gleichung (Abk.: Sg) zusammen mit ihrem Parametertupel z gegeben. Es ist aber nicht gewährleistet, daß es vermittels der Umkehrrelation

$$\varphi^{-1} : y \longmapsto z \quad (2-6)$$

genau ein Tupel z gibt und daß dieses darüberhinaus das „richtige“ ist. Während die Eindeutigkeit der Relation (2-6) ein wesentliches Anliegen dieser Arbeit ist, da dies einen Bezug gemäß

$$y \longrightarrow z \longrightarrow \text{Sg mit genau einem Parametertupel } z$$

zusichert, ist der richtige numerische Wert von z

von fernerem Interesse (vergl. Kap. 1) und erfordert die Kenntnis der „richtigen“ Abbildung φ .

Wenn die Beziehung (2-6) eindeutig ist, liegt Eindeutigkeit oder Injektivität für φ vor ¹⁶.

Mit φ als injektiver Abbildung kann in jeder Phase semiempirischen Arbeitens der Schluß von den „chemischen“ Größen y auf die mehr physikalisch orientierten Größen z prinzipiell nachgeholt und somit y durch quantentheoretisch definierbare Größen eindeutig ausgedrückt werden.

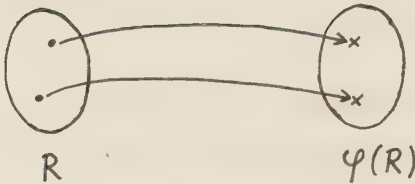
Äquivalent zu a) und b) ist:

Die Abbildung φ hat in $\tilde{M}$ bijektiv (injektiv und surjektiv) bzw. umkehrbar zu sein. Über (2-5) hinaus ist also noch zu fordern:

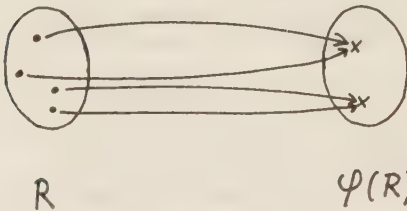
$$L(\varphi, R, y) = 1$$

Diese Anforderung wird beispielsweise von der Abbildung (2-4) nicht erfüllt, denn verschiedene Urbilder $q^{\mathbb{K}}(k)$ ergeben das gleiche Bild.

Injektive, bzw. nichtinjektive Abbildungen können durch folgende Diagramme veranschaulicht werden:



Jeder Punkt in R (Urbildpunkt) wird durch φ (symbolisiert durch einen Pfeil) auf genau einen Punkt der Bildmenge $\varphi(R)$, dem Bildpunkt, abgebildet. φ ist injektiv.



Mehreren Punkten in R wird durch φ nur ein Punkt der Bildmenge zugeordnet. φ ist nichtinjektiv.

Liest man das zweite Diagramm von rechts nach links und dreht die Pfeilrichtung um, so erhält man ein Beispiel für eine mehrdeutige Relation.

Während mit

a) φ surjektiv

die Zuordnung von Zahlenwerten für die HÜCKEL-Parameter und mit

b) φ injektiv

der eindeutige Bezug zu den a priori Parametern

sichergestellt werden soll,

bezieht sich die nun folgende dritte Forderung wieder auf eine typische Arbeitsweise der HMO-Theorie:

c) Variiert man die y_r in (2-3), so nimmt man dabei an, daß die y_r unabhängig voneinander sind, so daß die numerische Festlegung eines Teils der Parameter nicht die restlichen fixiert. (Es soll gelten, daß sich die n Parameter y_r lokal wie ein euklidischer n -dimensionaler Raum verhalten ¹⁸⁾).

Die Parameter sollen also unkorreliert voneinander variiert werden dürfen. Sofern sie Bildelemente der Abbildung φ sind, muß sich dies auf eine Eigenschaft von φ zurückführen lassen.

Man kann zeigen, daß ein notwendiges Kriterium für die Unabhängigkeit der φ_r ist ¹⁹⁾:

$$\det \begin{pmatrix} \frac{\partial \varphi_1}{\partial z_1} & \cdots & \frac{\partial \varphi_1}{\partial z_i} & \cdots & \frac{\partial \varphi_1}{\partial z_n} \\ \vdots & & \vdots & & \vdots \\ \frac{\partial \varphi_r}{\partial z_1} & \cdots & \frac{\partial \varphi_r}{\partial z_i} & \cdots & \frac{\partial \varphi_r}{\partial z_n} \\ \vdots & & \vdots & & \vdots \\ \frac{\partial \varphi_n}{\partial z_1} & \cdots & \frac{\partial \varphi_n}{\partial z_i} & \cdots & \frac{\partial \varphi_n}{\partial z_n} \end{pmatrix} \neq 0 \quad (2-7)$$

Die sog. Funktionaldeterminante darf also nicht identisch verschwinden.

Die darin auftretende Matrix wird Funktional- oder JACOBI-Matrix genannt und in vorliegender Arbeit mit

$$[J(z)]$$

abgekürzt.

2.3. Die Abbildung φ als Transformation (Zusammenfassung)

Die Forderungen

Surjektivität

Injektivität

und Unabhängigkeit

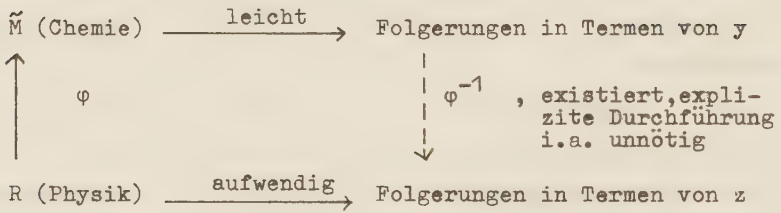
zielen daraufhin, sich von der expliziten Kenntnis der „Vorgeschichte“ der semiempirischen Parameter, repräsentiert durch die Abbildung φ , zu lösen und die Parametermenge $\tilde{M}$ als quantenchemisch selbständige Begriffsebene einzuführen.

Die Anschaulichkeit der Elemente von $\tilde{M}$ erübrigt die konkrete Durchführung von (2-6), so daß die Ergebnisse einer Berechnung von Kenngrößen K_μ als Funktion von y (2-3) bereits innerhalb der Bildmenge $\varphi(R)$ „verstanden“ werden können.

So gesehen, ist die Abbildung φ vergleichbar mit klassischen Transformationen (FOURIER-, LAPLACE-Transformationen u.s.w.), nur daß nach erfolgreicher Rechnung mit den transformierten Größen $\varphi_r(z)$ die Rückübersetzung zwar gewährleistet sein, aber nicht durchgeführt werden muß.

Mit einer injektiven und surjektiven (=bijektiven) Abbildung φ ist die Existenz der Umkehrabbildung φ^{-1}

gesichert. Es gilt also folgendes Schema:



3. Die Modellabbildung φ^M

3.1. Das Modell

Berücksichtigt man alle Wechselwirkungen, die für die quantenchemische Molekülbeschreibung relevant sind, dann würde man eine „beste“ Abbildung „ φ^B “ erhalten. Diese dürfte jedoch zu kompliziert sein, um Aufschluß über $L(\varphi, R, y)$, der Zahl der Lösungen des Systems (1-2), zu gewinnen. Unter Beschränkung auf das vorgenommene Ziel wird eine „Modellabbildung φ^M “ konstruiert.

Hierzu wird ein zweiatomiges Molekül zugrundegelegt, das das einfachste System darstellt, in welchem die beiden Typen von HMO-Parametern α und β auftreten. Es wird eine möglichst einfache molekulare elektronische SCHRÖDINGER-Gleichung angesetzt:

$$\hat{H}^M \Psi = E \Psi$$

Darin ist Ψ eine Linearkombination zweier (vom Typ jeweils gleicher) normierter Atomorbitale, jedes an einem Zentrum fixiert und $\hat{H}^M$ ein Modell-HAMILTON-Operator der folgenden Form:

$$\left. \begin{aligned} \hat{H}^M &: = -\frac{1}{2} \Delta - U^M \\ U^M &: = \frac{n_1 z_1}{r_1} + \frac{n_2 z_2}{r_2} \end{aligned} \right\} \alpha. E. \quad (3-1)$$

Hierin ist:

r_i : Abstand des Elektrons vom Kern i

n_i : die effektive Hauptquantenzahl des am Kern i zentrierten Atomorbitals η_i

Die z_i 's haben folgende Bedeutung (vergl. 2.1.):

z_1 und z_2 : qualitatives Maß für die Anziehung zwischen abgeschirmtem Kern „1“ bzw. „2“ und dem Elektron.

z_3 : Abstand der beiden Kerne voneinander. Diese Größe tritt erst bei der Berechnung der Zweizentrenintegrale auf.

(Abgesehen von der Kern-Abstoßung, die in (3-1) nicht einbezogen ist, wurde ein solcher Modell-HAMILTON-Operator von R.L.FLURRY zur Deutung von Charge-Transfer-Komplexen benutzt ²⁰.)

Nach Erstellung des RAYLEIGH-SCHRÖDINGER-Quotienten erhält man drei Matrixelemente „ H_{ij} “ in der Basis der Atomorbitale.

Berechnet man die Matrixelemente (Einzentrenintegrale in Kugelkoordinaten; Zweizentrenintegrale in elliptischen Koordinaten und Verwendung der Hilfsfunktionen A_n und B_m ²¹), so erhält man:

$$\left. \begin{aligned} \gamma_1 &:= H_{11} = \varphi_1^M(z_1, z_2, z_3) \\ \gamma_2 &:= H_{12} = \varphi_2^M(z_1, z_2, z_3) \\ \gamma_3 &:= H_{22} = \varphi_3^M(z_1, z_2, z_3) \\ \varphi^M &:= (\varphi_1^M, \varphi_2^M, \varphi_3^M) \end{aligned} \right\} \quad (3-2)$$

Die Matrixelemente H_{ij} werden entsprechend der Vorschrift (2-2) mit HÜCKEL-Parametern verglichen und zu einem Tripel

$$y = (y_1, y_2, y_3)$$

zusammengefaßt.

Als Atomorbitale werden SLATER-Orbitale ²² mit z_1 bzw. z_2 als Orbitalexponent gewählt und die Typen $1s, 2s, 2p_\sigma$, sowie $2p_\pi$ diskutiert. Da die HMO-Methode als eine Theorie der planaren π -Systeme konzipiert ist, wird das Hauptaugenmerk auf den Vergleich zwischen $2p_\pi$ - (HMO-Theorie) und $2p_\sigma$ -gebundenen Systemen (HMO-ähnlich) gerichtet.

3.2. Bemerkungen zu φ^M

Nimmt man an, daß φ^B aus dem besten (genauesten und umfassendsten) HAMILTON-Operator „ $\hat{H}^B$ ” resultiert, der geeignet ist, in (2-2) eingesetzt zu werden, dann gilt:

$$\varphi^B = \varphi^M + \varphi^K$$

Darin ist φ^K eine Korrekturabbildung:

$$\varphi^K \triangleq \int \eta_i (u^M - u^B) \eta_j d\tau \quad (3-3)$$

mit U^B als Potentialteil von $\hat{H}^B$.

Dies ergibt sich wie folgt:

Nach Voraussetzung soll $\hat{H}^B$ ein Operator sein, der nur noch auf ein Elektron wirkt, er kann daher formuliert werden, wie

$$\hat{H}^B = -\frac{1}{2} \Delta - U^B \quad (3-4)$$

Eine (im Hinblick auf das Korrelationsproblem) sehr einfache Darstellung für U^B wäre ein HARTREE-FOCK-Potential ²³.

Die Beziehung (3-4) kann man umschreiben zu: ²³

$$\hat{H}^B = \underbrace{-\frac{1}{2} \Delta - U^M}_{\hat{H}^M} + (U^M - U^B)$$

Multiplikation mit den Atomorbitalen und Integration

liefert die Beziehung (3-3).

Weichen darin die Potentialfunktionen nicht sehr voneinander ab, so liefert φ^K nur einen kleinen Beitrag. In diesem Fall sollte φ^M als Ausgangspunkt für eine abbildungstheoretische Behandlung nicht allzu schlecht sein.

Auf zwei naheliegende Verbesserungen, nämlich

- a) Verwendung von LÖWDIN-orthogonalisierten Atomorbitalen zumindest für π -Systeme ²⁴
- b) Einführung zusätzlicher Parameter in den Atomorbitalen, um wenigstens einen Teil der Valenzelektronenwechselwirkung zu erfassen ²⁵

wird in dieser Arbeit verzichtet, um an einer mathematisch möglichst durchsichtigen Abbildung die Kriterien des Kap. 2.2. zu testen.

Außer durch Verwendung verschiedener Orbitaltypen wird nicht weiter differenziert, wenn $1s$ -, $2s$ -, $2p_\sigma$ - und $2p_\pi$ -gebundene Systeme betrachtet werden. Die Abbildung φ^M entspricht also insgesamt einem einfachen elektrostatischen Modell (abgesehen vom Term $-\frac{1}{2}\Delta$), in welchem z.B. ein $2p_\sigma$ - oder ein $2p_\pi$ -Elektron sich im Feld der abgeschirmten Kerne oder zusätzlich noch der σ -Elektronen befindet. Beide Fälle denkt man sich durch verschiedene Zahlenwerte der z_i realisiert.

In den Komponenten φ_r^M treten modellbedingt keine Energieabhängigkeiten der H_{ij} als Funktion von z auf. Die mathematische Eindeutigkeit von φ^M ist offensichtlich. Es ist daher gerechtfertigt, φ^M als „Abbildung“ zu bezeichnen.

Für Berechnungen wird folgende Teilmenge von R verwendet:

a) heteronukleare Systeme:

$$N := \{ (z_1, z_2, z_3) : 0.5 \leq z_i \leq 5 \text{ a.E. } i=1,2,3 \}$$

b) homonukleare Systeme (siehe 4.2.3.):

$$\tilde{N} := \{ (\tilde{z}, z_3) : 0.5 \leq \tilde{z} \leq 5, 0.5 \leq z_3 \leq 5 \text{ a.E.} \}$$

In N ist die Abbildung φ^M stetig und besitzt wenigstens zwei partielle Ableitungen nach jeder der drei z_i .

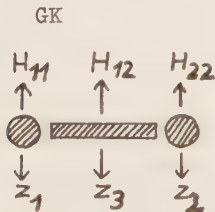
3.3. Die graphentheoretische Kopplung

Die graphentheoretische Kopplung (Abk.: GK) entsteht dadurch, daß nach Bildungsvorschrift (2-2) und gemäß den Definitionen der z_i in (3-1) sich sowohl die H_{ij} als auch die Komponenten von z den „Bausteinen“ des zweiatomigen Systems zuordnen lassen. Dies erinnert an die Bewertung von Graphen, weswegen der obige Name gewählt wurde.

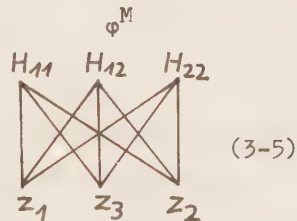
Durch die analytische Konstruktion von φ^M ist eine weitere Beziehung zwischen den H_{ij} ($= y_r$) und den z_i gemäß

$$y_r = \varphi_r^M(z_1, z_2, z_3)$$

gegeben, die der Zuordnung durch die GK überlagert ist:



Jede Komponente von y ist mit genau einer Komponente von z durch den gemeinsamen Baustein (Atom oder Valenzstrich) gekoppelt.



Jede Komponente von y hängt von allen drei Komponenten von z analytisch ab.

In wieweit sich die durch die GK aufgeprägte Struktur in φ^M wiederfinden läßt, ist aus folgenden Gründen von

großem Interesse:

- a) Die z_i werden als charakterisierende Bewertungen für die Bausteine „Atom“ und „Valenzstrich“ angesehen. Entsprechen die funktionalen Abhängigkeiten in φ^M der GK genau, so überträgt sich die Eignung der z_i als Bewertung auch auf die Matrixelemente H_{ij} . Dabei wird vorausgesetzt, daß die φ_r^M nicht gerade konstante Funktionen sind.
- b) Die Überprüfung einer der GK entsprechenden Abbildung gestaltet sich hinsichtlich der drei Kriterien besonders einfach, da die drei Beziehungen dann gemäß

$$\begin{aligned} H_{11} &= \varphi_{GK,1}^M(z_1) \\ H_{12} &= \varphi_{GK,2}^M(z_3) \\ H_{22} &= \varphi_{GK,3}^M(z_2) \end{aligned} \quad (3-6)$$

nicht durch gemeinsame z_i miteinander verknüpft sind.

- c) Die Interpretation der y_r (H_{ij}) wird vereinfacht, da man nur die Wirkung der entsprechenden graphentheoretisch gekoppelten Variablen z_i zu betrachten hat.

3.4. Zusammenfassung

Statt zu versuchen, eine beste Abbildung „ φ^B “ zu konstruieren, wird ein möglichst einfaches Modell gesucht: Es ist ein Zweizentrensystem, das durch einen Einelektronen-HAMILTON-Operator und normierten SLATER-Atomorbitalen im Rahmen einer LCAO-MO-Rechnung beschrieben wird. Es werden die konkret auftretenden Parameter z_1 erklärt und die Stellung von φ^M , der Modellabbildung, zu φ^B kurz diskutiert. Unter bestimmten Voraussetzungen gilt:

$$\varphi^B = \varphi^M + \varphi^K$$

(φ^K : Korrekturfunktion)

Um einen Eindruck von der Wirkungsweise der Abbildungskriterien

- Surjektivität
- Injektivität und
- Unabhängigkeit

zu gewinnen, wird die Modellabbildung φ^M verwendet, die als ein nicht allzu schlechter Ausgangspunkt erachtet wird.

Nach unumgänglichen technischen Anmerkungen wird ein Konzept eingeführt, das der Interpretation dient, die Untersuchung auf die Hauptkriterien vereinfacht und daher in den folgenden Kapiteln eine wichtige Rolle spielt: die graphentheoretische Kopplung.

4. Die Ergebnisse I

4.1. Realisierung der graphentheoretischen Kopplung

4.1.1. Das Matrixelement H_{11}

Ohne Einschränkung der Allgemeinheit (o.E.d.A.) kann H_{11} stellvertretend für H_{22} betrachtet werden, denn H_{22} geht aus H_{11} durch Vertauschen von z_1 und z_2 hervor. Man erhält:

$$H_{11} = \underbrace{\int \eta_1 \left(-\frac{1}{2} \Delta - \frac{\eta_1 z_1}{r_1} \right) \eta_1 d\tau}_{(4-1)} + \underbrace{n_2 z_2 \int \eta_1 \left(-\frac{1}{r_2} \right) \eta_1 d\tau}_{(4-1)}$$

$$H_{11} = H_{11}(1) + H_{11}(2)$$

Charakteristisch ist darin die additive Aufspaltung in einen Term $H_{11}(1)$, der nur vom graphentheoretisch zugeordneten a priori Parameter z_1 abhängt (gemäß (3-5)) und einen Term $H_{11}(2)$, in dem alle drei z_1 's auftreten. Die Größe ²⁶

$$H_{11}(2) = \int \rho_1 V(r_2) d\tau$$

$$\rho_1 := \eta_1^2 \quad ; \quad V(r_2) := -\frac{n_2 z_2}{r_2}$$

verschwindet gemäß

$$\lim_{z_3 \rightarrow \infty} H_{11}(2) = 0 \Rightarrow \lim_{z_3 \rightarrow \infty} H_{11} = H_{11}(1) \quad (4-2)$$

und kann in vielen Fällen als klein gegen $H_{11}(1)$ ange-

sehen werden.

Für $H_{11}(1)$ gilt:

$$H_{11}(1) = -C \cdot z_1^2 ; \quad C = \begin{cases} \frac{1}{2} : 1s, 2p_{\sigma}, 2p_{\pi} \\ \frac{5}{6} : 2s \end{cases} \quad (4-3)$$

Im Grenzfall

$$z_3 \longrightarrow \infty$$

ist daher H_{ii} ($i = 1, 2$), wie es das Prinzip der GK fordert, nur von dem entsprechenden z_i abhängig.

Dies stimmt mit der Interpretation des COULOMB-Integrals als einer zum Ionisationspotential ähnlichen Größe überein ^{6,11}. Das COULOMB-Integral ist daher im wesentlichen nur durch atomare Eigenschaften gegeben. Es erscheint daher berechtigt, im Sinne der GK (3-6) idealisierend, die ad hoc Modellfunktionen $\varphi_{GK,r}^M$ einzuführen:

$$\begin{aligned} H_{11} &= \varphi_{GK,1}^M(z_1) = -C z_1^2 \\ H_{22} &= \varphi_{GK,3}^M(z_2) = -C z_2^2 \end{aligned} \quad (4-4)$$

4.1.2. Das Matricelement H_{12}

Im Gegensatz zu H_{ii} bietet sich für H_{12} keine Aufteilung so an, daß ein „GK-Term“ (nur abhängig von z_3) und ein möglichst kleiner Restterm (abhängig von z_1, z_2, z_3) additiv verknüpft sind. Es kann keine zu (4-2) analoge Formulierung gefunden werden.

Aus (3-1) folgt eine Darstellung ($1s, 2p_\sigma, 2p_\pi$):

$$H_{12} = -\frac{1}{2} z_2^2 S - C_{12} \quad (4-5)$$

$$S = \int \eta_1 \eta_2 d\tau$$

$$C_{12} = \int \eta_1 \frac{r_1 z_1}{r_1} \eta_2 d\tau$$

(Für $2s$ kommt in (4-5) noch ein dritter Term „ $G(2s)$ “ hinzu, der die Argumentation jedoch nicht beeinflußt:

$$G(2s) = - \int \eta_1 \frac{1}{r_2^2} \eta_2 d\tau \quad ,$$

In (4-5) hängen alle Terme von den drei Variablen z_1 ab. Dies ist anschaulich auch zu erwarten, da das Resonanzintegral als „molekularer Baustein“ ²⁷ gilt, was gemäß (2-2) und 3.1. auf H_{12} übertragen wird.

Während die Funktionen

$$\varphi_2^M(z_1, \cdot, \cdot) \quad z_2, z_3 \text{ Scharparameter}$$

bzw.

$$\varphi_2^M(\cdot, z_2, \cdot) \quad z_1, z_3 \text{ Scharparameter}$$

nichtmonoton für alle vier Orbitaltypen sind, stellt sich für

$$\varphi_2^M(\cdot, \cdot, z_3) \quad z_1, z_2 \text{ Scharparameter}$$

ein differenzierteres Verhalten ein (vergl. Anhang, die zu H_{12} gehörenden Höhenliniendiagramme):

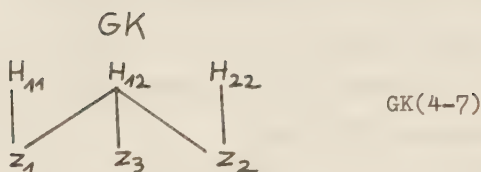
$$\begin{array}{ll} 1s : \varphi_2^M(\cdot, \cdot, z_3) & \text{streng monoton} \\ 2s : \varphi_2^M(\cdot, \cdot, z_3) & \text{nichtmonoton bei } z_1 \text{ oder } z_2 \text{ klein} \\ & \text{sonst: streng monoton} \\ 2p_\sigma : \varphi_2^M(\cdot, \cdot, z_3) & \text{nichtmonoton} \\ 2p_\pi : \varphi_2^M(\cdot, \cdot, z_3) & \text{streng monoton} \end{array} \quad (4-6)$$

(Man beachte: $z_1, z_2 \sim$ effektive Kernladungszahlen, z_3 : Bindungsabstand)

4.1.3. Folgerungen

Die GK(3-6) kann nicht aufrechterhalten werden, eine realistischere Formulierung ist:

Folgende Abk.: $M(z_i)$ streng monoton in Bezug auf z_i
 $NM(z_i)$ nichtmonoton in Bezug auf z_i
 $f: M(z_i)$ Die Funktion f ist in Bezug auf z_i streng monoton



Die entsprechende ad hoc Modellabbildung φ_{GK}^M weist folgende analytische Abhängigkeiten auf:

$$\begin{pmatrix} H_{11} \\ H_{12} \\ H_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varphi_{GK,1}^M(z_1) \\ \varphi_{GK,2}^M(z_1, z_2, z_3) \\ \varphi_{GK,3}^M(z_2) \end{pmatrix} \quad 1) \quad (4-7)$$

Unabhängig von speziellen analytischen Realisierungen (vergl.¹⁾) gilt für (4-7):

a) Die drei Funktionen $\varphi_{GK,r}^M$ ($r = 1, 2, 3$) sind unabhängig voneinander.

Die drei a priori Parameter z_i ($i = 1, 2, 3$) sind unabhängig. Da $\varphi_{GK,1}^M$ und $\varphi_{GK,3}^M$ von z_1 bzw. z_2 allein abhängen, können sie nicht miteinander verknüpft sein. Für $\varphi_{GK,2}^M$ tritt als eigener „Freiheitsgrad“ z_3 auf, so daß durch zahlenmäßige Vorgabe von H_{11} und H_{22} nicht bereits H_{12} festgelegt wird. (Vergl. 4.2.)

1) Mit $\varphi_{GK,2}^M$ wird i. a. φ_2^M identifiziert; $\varphi_{GK,1}^M$ und $\varphi_{GK,3}^M$ werden entsprechend (4-4) gebildet. Es gilt:

$$\lim_{z_3 \rightarrow \infty} \varphi_{GK,2}^M = \varphi_{GK}^M \quad (\text{vergl. (4-2)}).$$

b) Es gelte:

$$\varphi_{GK,1}^M : M(z_1)$$

$$\varphi_{GK,2}^M : M(z_3)$$

$$\varphi_{GK,3}^M : M(z_2)$$

Dann ist φ_{GK}^M injektiv.

Es gilt folgender Satz ²⁸ :

$f : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$ streng monoton $\implies f$ injektiv ($\mathfrak{x}$)

H_{11} und H_{22} seien numerisch festgelegt, dann ist wegen ($\mathfrak{x}$) auch z_1 und z_2 eindeutig fixiert. (z_1^+ , z_2^+) Damit ist aus der Schar aller Funktionen $\varphi_{GK,2}^M(\cdot, \cdot, z_3)$ (z_1, z_2 : Scharparameter) genau eine ausgewählt:

$$\varphi_{GK,2}^M(z_1^+, z_2^+, z_3) =: f(z_3)$$

Wegen:

$$f(z_3) : M(z_3)$$

folgt mit ($\mathfrak{x}$), daß zu festem Zahlenwert (gewählt aus der Bildmenge von f) eindeutig z_3 ($=z_3^+$) festgelegt ist. Damit ist zu beliebigen festen Zahlenwerten für H_{ij} (gewählt aus der Bildmenge von φ_{GK}^M) genau jeweils ein Tripel (z_1^+, z_2^+, z_3^+) gefunden.

c) Es sei $\varphi_{GK,2}^M : NM(z_3)$. Sonst seien alle Voraussetzungen von b) gegeben. Dann ist die Gesamtabbildung nichtinjektiv.

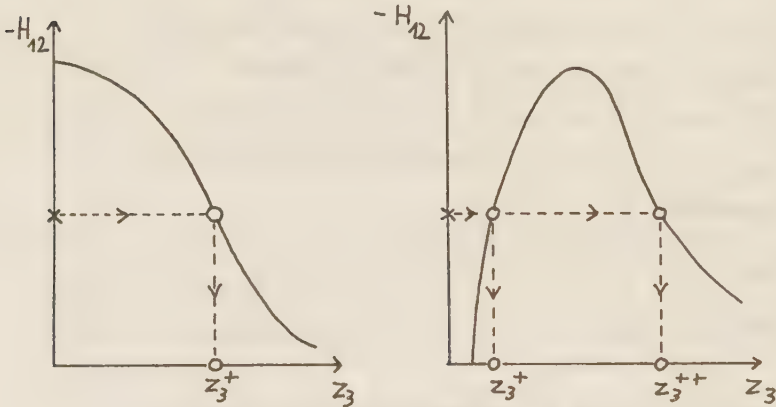
Wegen $f(z_3) : NM(z_3)$ gibt es zu festem H_{12} (aus der Bildmenge von f) mehr als einen numerischen

Wert für z_3 (z_3^+ und z_3^{++}). Damit ist den Urbildpunkten

$$(z_1^+, z_2^+, z_3^+) \neq (z_1^+, z_2^+, z_3^{++})$$

ein Bildpunkt zugeordnet.

Zu b) und c) zwei Skizzen:



Bei gegebener Beziehung (4-4) hängt die Injektivität der Gesamtabbildung φ_{GK}^M kritisch von $\varphi_2^M(\cdot, \cdot, z_3)$ ab:

Denn aus (4-4) folgt die strenge Monotonie von $\varphi_{GK,1}^M$ und

$\varphi_{\text{GK},3}^{\text{I}_2}$. Zusammen mit (4-6') findet man für $\varphi_{\text{GK}}^{\text{M}}$:

Orbitaltyp	Verhalten von φ_2^{M}	Gesamtabbildung ist:
1s	$M(z_3)$	injektiv
2s	$MM(z_3)$	nichtinjektiv
$2p_\sigma$	$MM(z_3)$	nichtinjektiv
$2p_\pi$	$M(z_3)$	injektiv

Das hier geschilderte Verfahren erscheint als nicht systematisch und hängt von der Realisierung von (4-7) speziell durch (4-4) ab. Es weist aber den Weg, wie in den folgenden Verfahren Ergebnisse gedeutet werden können.

Als Instrument für eine systematische Behandlung der Fragen rund um die Abbildung φ^{M} wird im folgenden Kapitel die Funktionaldeterminante eingeführt.

4.2. Anwendungen der Funktionaldeterminante

4.2.1. Kurzer Abriss ihrer Eigenschaften

Eine wichtige Eigenschaft ist bereits in 2.2. erwähnt worden:

Verschwindet die Funktionaldeterminante (Abk.: FD) identisch, dann ist das vorgelegte Funktionensystem

$$\varphi = (\varphi_1, \varphi_2, \dots)$$

abhängig.

Weitere Eigenschaften:

- a) Verschwindet die FD lokal (z.B. im Tupel z_0), dann ist die Abbildung in z_0 singulär, d.h. an dieser Stelle ist ihre Umkehrabbildung nicht differenzierbar oder die Abbildung ist nicht lokal umkehrbar.

Die Nullstelle der FD ist daher ein Hinweis auf die Nichtinjektivität der vorgelegten Abbildung.

Um zwischen Nichtdifferenzierbarkeit bzw. Nichtexistenz der Umkehrabbildung unterscheiden zu können, kann man sich einer graphisch-numerischen Methode (vergl. Kap. 5) oder eines von H.J.KOWALSKY²⁹ angegebenen Verfahrens bedienen. In diesem wird die in z_0 singuläre Abbildung längs der Geraden

$$z^+ = z_0 + w \cdot t$$

in eine McLaurin-Reihe ¹⁵ entwickelt.

Es ist:

t : ein Skalar, der in einem Intervall um Null variiert wird.

$$t \in U_\varepsilon(0) \subset \mathbb{R}$$

w : ein Richtungsvektor, der wie folgt gegeben ist:

z_0 ist ein singulärer Punkt, daher gilt:

$$\det J(z_0) = 0$$

Hieraus folgt ³⁰:

$$\text{Es gibt: } w \neq \vec{0} : [J(z_0)] \cdot w = \vec{0}$$

Die resultierende McLaurin-Reihe weist folgende allgemeine Gestalt auf (etwa für $\varphi = (\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3)$):

$$\begin{pmatrix} \varphi_1(z^+) \\ \varphi_2(z^+) \\ \varphi_3(z^+) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \tilde{\varphi}_1(t) \\ \tilde{\varphi}_2(t) \\ \tilde{\varphi}_3(t) \end{pmatrix} \sim \begin{pmatrix} K_{01} \\ K_{02} \\ K_{03} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} K_{21} \\ K_{22} \\ K_{23} \end{pmatrix} \cdot t^2 + \dots \quad (4-8)$$

$$\varphi(z^+) = \tilde{\varphi}(t) \sim K_0 + K_2 \cdot t^2 + \dots$$

Zur Beurteilung der Injektivität der Abbildung φ kommt es vor allem auf die Koeffizienten „ K_2 “ des t^2 - Terms an. (Die Koeffizienten von t sind notwendig Null). Ein Beispiel zur Anwendung dieser Methode findet man im Kapitel 4.2.2. , Seite 43 .

- b) An Punkten, in denen die FD ungleich Null ist, kann man eine lokale Umkehrabbildung definieren. Dies heißt aber nicht, daß eine globale Umkehrabbildung existiert. (Vergl. mathematische Lehrbuchliteratur , etwa ^{15,16})

Beispiel: Für $y = x^2$ ist die Umkehrabbildung nur für $x \geq 0$ oder (ausschließlich) $x < 0$, nicht aber für alle x definiert.

- c) Die FD verschwindet nirgends, dann gibt es überall lokale Umkehrabbildungen, was jedoch nicht gleichbedeutend mit der Existenz einer globalen Inversen ist: ¹⁵
Als Beispiel ist (2-4) geeignet: Die FD verschwindet nirgends, dennoch ist die Umkehrrelation mehrdeutig.
Weitere Eigenschaften: Vergl. ¹⁵⁻¹⁸.

4.2.2. Studien an ad hoc Modellabbildungen φ_{GK}^M

Beschreibt man die durch die vier Orbitaltypen gegebenen Abbildungen φ^M im Rahmen von $GK(4-7)$ und mit (4-4), so erhält man mit den Festsetzungen (wie üblich sind Stetigkeit und Differenzierbarkeitseigenschaften vorausgesetzt):

$$A_1 := \frac{\partial \varphi^M}{\partial z_1}{}_{GK,1} \quad ; \quad A_2 := \frac{\partial \varphi^M}{\partial z_2}{}_{GK,3}$$

$$X_{1,3} := \frac{\partial \varphi^M}{\partial z_{1,2}}{}_{GK,2} \quad ; \quad X_2 := \frac{\partial \varphi^M}{\partial z_3}{}_{GK,2}$$

$$(4-4) \implies \text{in } N: A_1 \neq 0, A_2 \neq 0$$

die Funktionaldeterminante $\det J_{GK}$:

$$\det J_{GK} = \det \begin{pmatrix} A_1 & 0 & 0 \\ X_1 & X_3 & X_2 \\ 0 & A_2 & 0 \end{pmatrix} = -A_1 X_2 A_2$$

Hieraus folgt:

- a) Da A_1, X_2 und A_2 nicht identisch verschwinden,
verschwindet auch die FD nicht identisch.

$$\det J_{GK} \neq 0$$

Es liegt daher in φ^M_{GK} ein nicht abhängiges
Funktionensystem vor. (Vergl. (2-7)).

- b) Ob $\det J_{GK}$ l o k a l verschwindet, hängt nur

von $\varphi_{\text{GK},2}^{\text{M}}(\cdot, \cdot, z_3)$ (d.h. von der funktionalen Abhängigkeit des Resonanzintegrals vom Bindungsabstand) ab:

$$b_1) \quad \varphi_{\text{GK},2}^{\text{M}}(\cdot, \cdot, z_3) : \text{NM}(z_3)$$



Es gibt ein z_0 ($= (z_{1_0}, z_{2_0}, z_{3_0})$) so, daß

$$\det J_{\text{GK}}(z_0) = 0.$$

Wegen (4-6) trifft dies für den Orbitaltyp

$$2p_{\sigma}$$

und in Teilbereichen von N auch für den Orbitaltyp

$$2s$$

zu.

$$b_2) \quad \varphi_{\text{GK},2}^{\text{M}}(\cdot, \cdot, z_3) : \text{M}(z_3)$$



$$\det J_{\text{GK}} \neq 0$$

- Wegen (4-6) ist dies für die Orbitaltypen

$$2p_{\pi}$$

und

$$1s$$

relevant.

Nach Vorschrift von (4-8) (siehe Seite 39) kann die Natur der Singularität für

$$X_2 = 0 \quad \text{in} \quad z = z_0 = (z_{1_0}, z_{2_0}, z_{3_0})$$

geklärt werden:

Für $\varphi_{GK,2}^M(\cdot, \cdot, z_3)$ liege ein Extremum (entspr. $NM(z_3)$) vor, für das - der Einfachheit halber - angenommen werden soll:

$$\left. \frac{\partial \varphi_{GK,2}^M}{\partial z_3} \right|_{z_0} = 0 \quad \text{mit} \quad \left. \frac{\partial^2 \varphi_{GK,2}^M}{\partial z_3^2} \right|_{z_0} \neq 0$$

Für φ_{GK}^M ergibt sich folgende McLaurin-Reihe:

Mit

$$w = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad z^+ = z_0 + w \cdot t$$

folgt:

$$\varphi_{GK,1}^M(z^+) = -C \cdot z_{1_0}^2$$

$$\begin{aligned} \varphi_{GK,2}^M(z^+) &= \varphi_{GK,2}^M(z_0) + \\ &\quad + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 \tilde{\varphi}_{GK,2}^M}{\partial t^2} \right|_{t=0} \cdot t^2 + \dots \end{aligned}$$

$$\varphi_{GK,3}^M(z^+) = -C z_{2_0}^2$$

Entscheidend ist:

$$\left. \frac{\partial^2 \tilde{\varphi}^M}{\partial t^2} \right|_{GK,2} \Big|_{t=0}$$

Mit Hilfe der Kettenregel der partiellen Differentiation folgt:

$$\left. \frac{\partial^2 \tilde{\varphi}^M}{\partial t^2} \right|_{GK,2} \Big|_{t=0} = \left. \frac{\partial^2 \varphi^M}{\partial z_3^2} \right|_{GK,2} \Big|_{z_0} \neq 0$$

Also ist in der Umgebung $U_\varepsilon(0)$ (Abbruch nach t^2)

$$\varphi^M_{GK}(z_0 + w \cdot t) = \varphi^M_{GK}(z_0 - w \cdot t)$$

mit:

$$z_0 + w \cdot t \neq z_0 - w \cdot t, \quad t \neq 0$$

und daher die Abbildung nichtinjektiv.

(φ^M_{GK}) wird im kritischen Punkt z_0 durch eine nicht-injektive Abbildung approximiert, daher ist φ^M_{GK} selbst an dieser Stelle lokal nicht invertierbar³¹.)

Man sieht besonders deutlich, daß für die Singularität von $\varphi_{\text{GK}}^{\text{M}}$ die Eigenschaften von

$$\varphi_{\text{GK},2}^{\text{M}}(z_1, \cdot, \cdot) \text{ und } \varphi_{\text{GK},2}^{\text{M}}(\cdot, z_2, \cdot)$$

keine, dagegen die von

$$\varphi_{\text{GK},2}^{\text{M}}(\cdot, \cdot, z_3)$$

eine wesentliche Rolle spielen.

Soweit φ^{M} oder sogar φ^{B} durch GK(4-7) mit (4-4) richtig beschrieben wird, hängt also die Injektivität der betreffenden Abbildung kritisch von den Monotonieeigenschaften des Resonanzintegrals als Funktion vom Kernabstand ab.

Weiter hat die vorangegangene Diskussion erbracht, daß „feinere“ Eigenschaften unwesentlich für die Beurteilung der Abbildung auf Singularität oder Nichtsingularität sind, sofern die Monotonieeigenschaften erhalten bleiben.

Dies wird auch im folgenden Kapitel deutlich.

4.2.3. Vorzeichenanalyse

Wenn das Verhalten der FD von NM oder M abhängt, dann muß es möglich sein, allein anhand der Vorzeichen der partiellen Ableitungen zu Voraussagen zu kommen. Der Einfachheit halber wird ein homonukleares System zugrundegelegt, so daß eine neue Abbildung $\tilde{\varphi}^{\text{M}}$ aus φ^{M} durch $z_1 = z_2 = \tilde{z}$ und Streichen der dritten Kom-

ponente hervorgeht:

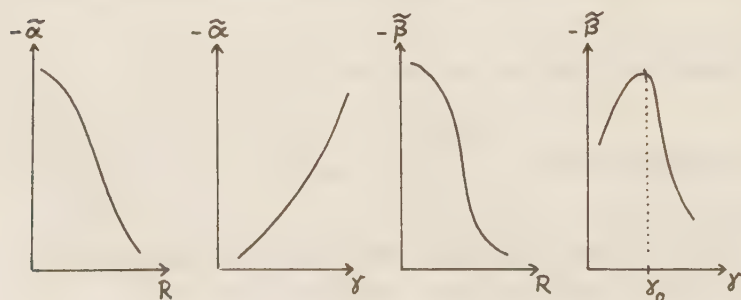
$$\begin{pmatrix} \tilde{\alpha} \\ \tilde{\beta} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \tilde{\varphi}_1^M(\tilde{z}, z_3) \\ \tilde{\varphi}_2^M(\tilde{z}, z_3) \end{pmatrix} \quad (4-9)$$

Da die FD als Funktion ihrer Elemente stetig ist ¹⁶, muß sie bei Vorzeichenwechsel eine Nullstelle aufweisen.

Gemäß (4-9) ist:

$$\det \tilde{J} : = \det \begin{pmatrix} \frac{\partial \tilde{\varphi}_1^M}{\partial \tilde{z}} & \frac{\partial \tilde{\varphi}_1^M}{\partial z_3} \\ \frac{\partial \tilde{\varphi}_2^M}{\partial \tilde{z}} & \frac{\partial \tilde{\varphi}_2^M}{\partial z_3} \end{pmatrix} =: \det \begin{pmatrix} A & B \\ C & D \end{pmatrix}$$

Für $2p_\pi$ und $1s$ geben die folgenden vier Skizzen den funktionalen Verlauf der $\tilde{\varphi}_r^M$ ($r = 1, 2$) qualitativ richtig wieder (Anmerkung: Zur Vermeidung von Indexhäufungen wird gesetzt: $\tilde{z} = \gamma$ und $z_3 = R$):



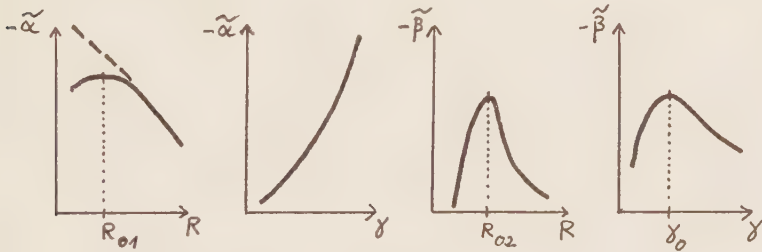
Multipliziert man die Vorzeichen der Steigungen in der Weise, wie es die Berechnungsvorschrift von 2,2-Determinanten verlangt, dann erhält man folgende Tabelle:

γ	A	D	B	C	sign (det $\tilde{J}$)
$0 < \gamma < \gamma_0$	-	+	+	-	nicht entscheidbar
γ_0	-	+	+	0	-
$\gamma > \gamma_0$	-	+	+	+	-

Ein definierter Vorzeichenwechsel findet nicht statt, d.h. die FD weist nicht notwendig für die beiden Orbital-typen einen Nulldurchgang auf.

Ein deutlicheres Ergebnis erhält man für $2p_0 - \tilde{\Phi}^M$:

Die vier Skizzen:



Es ergibt sich folgende Tabelle:

A) Falls $R_{01} < R_{02}$:

γ	R	A	D	B	C	sign (det $\tilde{J}$)
$\gamma < \gamma_0$	$R < R_{01}$	-	-	-	-	nicht entscheidbar
$\gamma < \gamma_0$	$R_{01} < R < R_{02}$	-	-	+	-	+
$\gamma < \gamma_0$	$R > R_{02}$	-	+	+	-	nicht entscheidbar
$\gamma > \gamma_0$	$R < R_{01}$	-	-	-	+	+
$\gamma > \gamma_0$	$R_{01} < R < R_{02}$	-	+	-	+	nicht entscheidbar
$\gamma > \gamma_0$	$R > R_{02}$	-	+	+	+	-

B) Falls $R_{01} > R_{02}$

γ	R	A	D	B	C	sign (det $\tilde{J}$)
$\gamma < \gamma_0$	$R < R_{02}$	-	-	-	-	nicht entscheidbar
$\gamma < \gamma_0$	$R_{02} < R < R_{01}$	-	+	-	-	-
$\gamma < \gamma_0$	$R > R_{01}$	-	+	+	+	-
$\gamma > \gamma_0$	$R < R_{02}$	-	-	-	+	+
$\gamma > \gamma_0$	$R_{02} < R < R_{01}$	-	+	-	+	nicht entscheidbar
$\gamma > \gamma_0$	$R > R_{01}$	-	+	+	+	-

Im Gegensatz zu den beiden anderen Orbitaltypen findet hier ein definierter Vorzeichenwechsel statt, die FD muß also einen Nulldurchgang aufweisen.

Auch wenn die gestrichelte Linie in der Skizze „ α gegen R“ zugrundegelegt wird, erhält man keine Änderung obiger Aussage.

Auffallend an dieser Methode ist, daß es auf Feinheiten der funktionalen Form nicht ankommt, wenn nur β als Funktion von R in seinen Monotonieeigenschaften richtig erfaßt wird. (Also mit oder ohne Extremum.)

4.2.4. Numerische Ergebnisse

Hier wird wieder die ursprüngliche Abbildung φ^I (also mit drei Komponenten) zugrundegelegt. Punktueller numerische Berechnungen (an EDV-Anlage) ergaben: $1s$ - und $2p_\pi - \varphi^I$ besitzt in N keine singulären Stellen. Mit Hilfe der Regel von de l'HOSPITAL wird festgestellt:

$$\lim_{z_3 \rightarrow 0} (\det J_{\varphi^M(1s)}) = 0$$

In $z_3 = 0$ ist die zu $\varphi^M(1s)$ gehörende FD gleich Null.

Dies gilt für $z_1 = z_2$ auch für $\varphi^M(2p_\pi)$. (Vergl. weiter unten und 5.2.)

Es ist nicht ausgeschlossen, daß dies auch für $z_1 \neq z_2$ gilt. Dies legen nicht nur die folgenden Daten für $2p_\pi$ nahe,

$z_3 \cdot 10^3$	$\det J_{\varphi^M(2p_\pi)}$	($z_1=1, z_2=2$ a.E.)
100	808.03	
10	82.42	
1	8.22	
0.1	1.0	

sondern auch die prinzipielle Verlaufsgleichheit der einander entsprechenden φ_r^M (vergl. Anhang).

Für die $2s$ - und $2p_\sigma$ -Abbildung findet man Nullstellen der FD in N. Einen Eindruck von dem Ort der Nullstellen

$$Q := \{ (z_1, z_2, z_3) : \det J(z) = 0 \}$$

geben die folgenden Beziehungen (vergl. 4.3.) :

$$2p_\sigma : (z_1 z_3 - a)(z_2 z_3 - a) = k$$

$$(z_i z_3 - a) > 0 \quad i=1,2$$

$$2s : a) \quad z_2 = z_1 (c + b \cdot z_1 z_3)^{-1}$$

$$b) \quad z_2 = z_1 \cdot c \cdot (1 - b \cdot z_1 z_3)^{-1}$$

$$a \approx 3.4, \quad k \approx 1, \quad b \approx 0.4, \quad c \approx 4 \text{ a.E.}$$

Im Gegensatz zu dem aus $\varphi^M(2s)$ resultierenden Q (Abk.: $Q(2s)$), zerteilt $Q(2p_\sigma)$ die Menge N überwiegend bei Zahlenwerten, die als physikalisch relevant angesehen werden können.

Die Untersuchung der FD hat also für φ^M folgende Ergebnisse gebracht (N.B. nicht φ_{GK}^M !):

Die durch $2s$ - und $2p_G$ -Orbitale gegebene Abbildung φ^M besitzt in N singuläre Stellen. Dies bedeutet:

- a) In Q ist die Linearisierung (d.i. TAYLOR-Reihe für jedes φ_r^M ($r=1,2,3$), Abbruch nach den in z_1 linearen Gliedern) :

$$\begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ y_3 \end{pmatrix}^{Lin} = [J(z_0)] \cdot \begin{pmatrix} z_1 \\ z_2 \\ z_3 \end{pmatrix} + \underbrace{\begin{pmatrix} y_1(z_0) \\ y_2(z_0) \\ y_3(z_0) \end{pmatrix} - [J(z_0)] \cdot \begin{pmatrix} z_{1_0} \\ z_{2_0} \\ z_{3_0} \end{pmatrix}}_{const} \quad (4-10)$$

$$y^{Lin} = [J(z_0)] \cdot z + \quad + \quad const \quad (4-10)$$

nicht invertierbar.

- b) Es ist (angesichts der Ergebnisse von 4.1.) mit Nichtinjektivität zu rechnen.
- c) Da die FD lokal, aber nicht identisch, verschwindet, sind die drei Funktionen φ_r^M nicht abhängig voneinander. (Vergl. (2-7)). Vorgabe von Zahlenwerten für H_{11} und H_{22} implizieren demnach nicht einen Zahlenwert für H_{12} . Für φ^M ist damit das dritte Kriterium (vergl. c) in 2.2.) positiv erfüllt.
- d) Lokale Umkehrung läßt sich fast überall (außer in Q) eindeutig definieren. Dies kann für eine Anwendung des Abbildungskonzepts auf semiempirische Störungsrechnung relevant sein.

Die durch $1s$ - und $2p_\pi$ -Orbitale gegebene Abbildung φ^M besitzt in N keine singulären Stellen, daher:

- a) Eine Linearisierung ist überall in N invertierbar.
- b) Es ist mit Injektivität zu rechnen (vergl. 4.1.).
- c) Es liegt ein nicht abhängiges Funktionensystem vor.
Damit ist auch für $1s$ und $2p_\pi$ das dritte Kriterium (vergl. c) in 2.2.) positiv erfüllt.
- d) Es gibt überall in N eine lokale Umkehrabbildung.

Legt man zur Berechnung der FD den homonuklearen Fall (4-9) zugrunde, so erhält man:

$2p_\pi$: keine Nullstellen in $\tilde{N}$,
aber Null in $z_3 = 0$ (siehe 5.2.)

$2p_\sigma$: Die FD verschwindet lokal, so daß $\tilde{N}$ deutlich in zwei Gebiete unterteilt wird. („Gebiet“ ist hier nur im anschaulichen, nicht im streng mathematischen Sinn verwendet.)

Einige Zahlenwerte für die FD können im Anhang (8.2.) gefunden werden.

Die Ergebnisse für $2p_\pi$ und $2p_\sigma$ entsprechen der Vorzeichenanalyse (4.2.3.).

Sie können bei Gültigkeit von:

$$A: = \left. \frac{\partial \varphi_1^M}{\partial z_1} \right|_{z_1=z_2} \neq C: = \left. \frac{\partial \varphi_1^M}{\partial z_2} \right|_{z_1=z_2}$$

aus dem allgemeinen Fall (3-2) mit $z_1 = z_2$ gefolgert werden:

$$\begin{aligned} \det J_{\varphi^M} (z_1 = z_2, z_3) &= \\ &= - (A - C) \cdot \det J_{\tilde{\varphi}^M} (\tilde{z}, z_3) \end{aligned}$$

(Die erste Determinante wird aus (3-2) gebildet und
danach $z_1 = z_2$ eingesetzt , in der zweiten Determinante
wird von (4-9) ausgegangen.)

4.3. Eine spezielle Darstellung für H_{ij} und S ³²

In elliptischen Koordinaten (ξ, ν, ϑ) erhält man für SLATER-Orbitale (unter Weglassen unwesentlicher Terme, die nicht von z_i ($i = 1, 2, 3$) abhängen):

$$\varphi_i \sim z_i^{m_i + \frac{3}{2}} \cdot z_3^{m_i} \cdot \phi_i(\xi, \nu) \cdot e^{-z_i z_3 (\xi \pm \nu)} \quad i = 1, 2$$

$$m_i := n_i - 1$$

ϕ_i : nur von ξ, ν abhängig, resultierend aus $(\xi \pm \nu)^{m_i}$ und dem winkelabhängigen Teil des Orbitals.

Entsprechend ergibt sich für den HAMILTON-Operator (3-1):

$$\hat{H}^M(\xi, \nu, \vartheta) \sim z_3^{-2} \left\{ -\frac{1}{2} \Delta(\xi, \nu, \vartheta) - \frac{2n_1 z_1 z_3}{\xi + \nu} - \frac{2n_2 z_2 z_3}{\xi - \nu} \right\}$$

Abgesehen von reinen Zahlenfaktoren gilt:

$$H_{ij} \sim z_i^{m_i + \frac{3}{2}} z_j^{m_j + \frac{3}{2}} z_3^{m_i + m_j + 3} \int E_i \cdot z_3^{-2} \cdot \hat{B} E_j \tilde{d\tau}^{\text{ellipt}}$$

$$d\tau^{\text{ellipt}} \sim z_3^3 (\xi^2 - \nu^2) d\xi d\nu d\vartheta = z_3^3 \cdot \tilde{d\tau}^{\text{ellipt}}$$

$$E_k := \phi_k(\xi, \nu) \cdot \exp(-z_k \cdot z_3 (\xi \pm \nu)) \quad k = i, j$$

$$\hat{B} := -\frac{1}{2} \Delta(\xi, \nu, \vartheta) - \frac{2n_1 z_1 z_3}{\xi + \nu} - \frac{2n_2 z_2 z_3}{\xi - \nu}$$

$$\Rightarrow H_{ij} \sim (z_i z_3)^{m_i + \frac{3}{2}} \cdot (z_j z_3)^{m_j + \frac{3}{2}} \cdot z_3^{-2} \int E_i \cdot \hat{B} E_j \tilde{d\tau}^{\text{ellipt}}$$

Verwendet man: $u_1 = z_2 z_3$, $u_2 = z_1 z_2$, $u_3 = z_1 z_3$

und: $u_i = u_1$ oder u_3 ; $u_j = u_1$ oder u_3

sowie: $z_3^{-2} = u_2 / (u_1 \cdot u_3)$

so erhält man:

$$H_{ij} \sim u_i^{m_i + \frac{3}{2}} \cdot u_j^{m_j + \frac{3}{2}} \cdot \frac{u_2}{u_1 \cdot u_3} \cdot \int E_i \hat{B} E_j d\tau^{\text{ellipt}}$$

In E_k , $\hat{B}$, $d\tau^{\text{ellipt}}$ treten nur u_i und u_j auf.

Differentiation und Integration kann daher nur wieder einen Term liefern, der von u_i und u_j abhängt, und den man o.E.d.A. mit $g(u_1, u_3)$ bezeichnen kann. Damit ergibt sich:

$$H_{ij} \sim u_2 \cdot \underbrace{u_i^{m_i + \frac{3}{2} - 1} \cdot u_j^{m_j + \frac{3}{2} - 1} \cdot g(u_1, u_3)}_{(4-11)}$$

$$H_{ij} = u_2 \cdot G_{ij}(u_1, u_3)$$

Für das Überlappungsintegral erhält man auf analoge Weise:

$$S = u_2^0 \cdot s(u_1, u_3) = s(u_1, u_3)$$

Für die FD erhält man aus (4-11) unter den üblichen Differentiationsregeln:

$$\det J(z) = u_2^{\frac{5}{2}} \cdot d(u_1, u_3)$$

Es folgt:

a) Die Form

$$F(u_1, u_2, u_3) = u_2^k \cdot f(u_1, u_3)$$

stellt eine Klassifizierung durch k dar, z.B.:

$$H_{ij} \quad k = 1$$

b) Gibt es u_{1_0} und u_{3_0} so, daß gilt:

$$f(u_{1_0}, u_{3_0}) = 0$$

dann ist:

$$z_1 z_3 = u_{3_0} \quad , \quad z_2 z_3 = u_{1_0}$$

$$F(z_1, z_2, z_1 z_3, z_2 z_3) = z_1 \cdot z_2 \cdot f(u_{1_0}, u_{3_0}) = 0$$

Wendet man dies für die FD an, so erhält man:

Gibt es einen Punkt $(z_{1_0}, z_{2_0}, z_{3_0})$ so, daß mit:

$$\left. \begin{array}{l} z_{1_0} z_{3_0} = u_{3_0} \\ z_{2_0} z_{3_0} = u_{1_0} \end{array} \right\} \text{ auf " } \mathcal{L} \text{ " } \left\{ \begin{array}{l} u_{3_0} = z_1 z_3 \\ u_{1_0} = z_2 z_3 \end{array} \right.$$

der Term

$$d(u_{1_0}, u_{3_0})$$

verschwindet, dann verschwindet die FD auf allen Punkten der Raumkurve $\mathcal{L}$.

Umgekehrt: Verschwindet die FD auf einem Punkt von $\mathcal{L}$ nicht, dann ist sie für alle Punkte dieser Raumkurve ungleich Null ($z_1 \neq 0$, $z_2 \neq 0$ vorausgesetzt).

Dies verleiht der numerischen Suche nach Nullstellen der FD ein erhöhtes Maß an Sicherheit. Darüberhinaus vereinfacht die spezielle Darstellung der

FD die approximative Bestimmung von $Q(2s)$ und $Q(2p_g)$, weil sie die Rückführung des ursprünglich dreidimensionalen Problems auf ein zweidimensionales ermöglicht.

c) Wegen

$$F = u_2^k \cdot f(u_1, u_3) \Rightarrow$$

$$u_2 \cdot \frac{dF}{du_2} = k \cdot F$$

erhält man unter Anwendung der Regeln partieller Differentiation:

$$\begin{aligned} z_1 \frac{\partial F}{\partial z_1} - z_3 \frac{\partial F}{\partial z_3} + z_2 \frac{\partial F}{\partial z_2} &= \\ &= 2kF \end{aligned} \quad (4-12)$$

Dies ist eine lineare partielle Differentialgleichung, analog der, wie sie für isoelektronische Zweizentrensysteme von B.J.LAURENZI et.al.³³ aufgestellt wurde.

Entsprechend a) gilt:

H_{ij} :

$$z_1 \frac{\partial H_{ij}}{\partial z_1} - z_3 \frac{\partial H_{ij}}{\partial z_3} + z_2 \frac{\partial H_{ij}}{\partial z_2} = 2H_{ij}$$

und S:

$$z_1 \frac{\partial S}{\partial z_1} - z_3 \frac{\partial S}{\partial z_3} + z_2 \frac{\partial S}{\partial z_2} = 0$$

Zur Frage nach der Injektivität kann (4-12) nicht herangezogen werden, da (4-12) sowohl für injektive als auch für nichtinjektive Abbildungen gilt, sofern sie sich durch k klassifizieren lassen.

- d) Da S zu $k = 0$ und H_{12} zu $k = 1$ gehört, ist es interessant, nachzuprüfen, ob die LINDERBERG-Beziehung ³⁴

$$\beta = \frac{1}{z_3} \frac{\partial S}{\partial z_3} \quad a.E.$$

angewendet auf H_{12} und S (gemäß 3.1.) , konsistent in der k -Klassifizierung ist.

Der Operator

$$\frac{1}{z_3} \frac{\partial}{\partial z_3}$$

sollte aus einer $k=0$ - Größe einen $k=1$ - Term liefern.

Dies ist der Fall , wie folgende Zeilen zeigen:

$$S = S(u_1, u_3) \implies$$

$$\frac{\partial S}{\partial u_1} \triangleq \frac{\partial S}{\partial u_3} \quad \text{sind } k=0\text{-Terme}$$

$$\frac{\partial S}{\partial z_3} = \frac{\partial S}{\partial u_1} \frac{\partial u_1}{\partial z_3} + \frac{\partial S}{\partial u_3} \frac{\partial u_3}{\partial z_3} =$$

$$= z_2 \frac{\partial S}{\partial u_1} + z_1 \frac{\partial S}{\partial u_3} \implies$$

$$\frac{1}{z_3} \frac{\partial S}{\partial z_3} = z_1 z_2 \left(\frac{1}{z_1 z_3} \frac{\partial S}{\partial u_1} + \frac{1}{z_2 z_3} \frac{\partial S}{\partial u_3} \right)$$

$$= u_2 \underbrace{\left(\frac{1}{u_3} \frac{\partial S}{\partial u_1} + \frac{1}{u_1} \frac{\partial S}{\partial u_3} \right)}$$

$$\frac{1}{z_3} \frac{\partial S}{\partial z_3} = u_2 \cdot f(u_1, u_3) \implies$$

$$\frac{1}{z_3} \frac{\partial S}{\partial z_3} \quad \text{ist } k=1\text{-Term}$$

4.4. Zusammenfassung

Es wird zunächst überprüft, ob sich φ^M als analytische Realisierung der graphentheoretischen Kopplung eignet. Während dies für die Komponenten φ_1^M und φ_3^M (H_{11} und H_{22}) zu einem günstigen Ergebnis führt, ist dies für φ_2^M ($H_{12}(z_1, z_2, z_3)$) nicht der Fall. In Anbetracht von β_{ij} als molekularer Baustein wird die graphentheoretische Kopplung geringfügig modifiziert. Diese läßt sich näherungsweise für φ^M ($\rightarrow \varphi_{GK}^M$) analytisch verifizieren. Zwei der Kriterien

- Injektivität und
- Unabhängigkeit

können im Rahmen von φ_{GK}^M geklärt werden.

Die Idealisierung von φ^M gemäß der (modifizierten) graphentheoretischen Kopplung, die zur Abbildung φ_{GK}^M geführt hat, ist physikalisch plausibel aber in methodischer Hinsicht anfechtbar. Daher wird als systematisch anwendbares Instrument die Funktionaldeterminante eingeführt. Ihre Anwendung auf φ_{GK}^M bestätigt die bereits gewonnenen Ergebnisse.

Für φ^M (bzw. $\tilde{\varphi}^M$ als zweikomponentige Abbildung) wird eine „Vorzeichenanalyse“ durchgeführt. Diese zeigt, daß es auf Feinheiten in $\tilde{\varphi}^M$ nicht ankommt, sondern vor allem

auf den globalen Verlauf der Graphen $\tilde{\varphi}_r^M(z)$. Für φ^M wird die Funktionaldeterminante punktuell numerisch berechnet. Es ergibt sich:

- 1s, 2p_π : keine Nullstellen der Funktionaldeterminante in N (siehe 3.2.)
- 2s, 2p_σ : Es gibt Nullstellen der Funktionaldeterminante in N .

Eine bisher nur ungenügend ausgenützte Darstellung der Matrixelemente H_{ij} führt zu einer linearen partiellen Differentialgleichung. Diese verspricht Ausgangspunkt zu weiteren Untersuchungen hinsichtlich der Abbildungseigenschaften der HÜCKEL-Parameter zu werden.

5. Die Ergebnisse II

5.1. Projektionen

5.1.1. Aufgabenstellung

Die(durch Einschränkung auf $U_\varepsilon(z)$ eindeutige) Auflösung des Gleichungssystems

$$y_1^* = \varphi_1(z_1, z_2, z_3)$$

$$y_2^* = \varphi_2(z_1, z_2, z_3) \quad \text{mit } L(\varphi, U_\varepsilon(z), y^*) = 1$$

$$y_3^* = \varphi_3(z_2)$$

würde sich nach

$$z_2 = z_2^* = \varphi_3^{-1}(y_3^*) \implies \begin{cases} y_1^* = \varphi_1(z_1, z_2^*, z_3) \\ y_2^* = \varphi_2(z_1, z_2^*, z_3) \end{cases} \quad (5-1)$$

einfach gestalten, da nur ein zweidimensionales Problem zu lösen ist (z.B. durch eine graphische Methode, vergl.

5.2.). (5-1) trifft bei Verwendung von φ_{GK}^M zu.

In φ^M , aus dem φ_{GK}^M durch Vernachlässigung von $H_{ii}(j)$ gegenüber $H_{ii}(i)$ hervorgehen kann (vergl. 4.1. und (4-1)), verschafft man sich eine Näherungslösung wie folgt:

Man denkt sich z_2^* als durch y_3^* allein gegeben, setzt in die beiden restlichen Gleichungen (wie oben) ein

und ermittelt die restlichen Parameter z_1, z_3 in Abhängigkeit von y_1^* und y_2^* . Je ähnlicher φ^M zu φ_{GK}^M ist (Nachbarschaft erster Ordnung⁹), desto benachbarter sind Näherungslösung „ z^* “ und die exakte Lösung „ z “.

$$\|\varphi^M - \varphi_{GK}^M\| < \delta \Rightarrow \|z - z^*\| < \varepsilon^{+})$$

$\delta, \varepsilon : > 0, \text{ klein}$

Die exakte Lösung wird dabei durch simultane Auflösung in $U_\varepsilon(z)$ des Gleichungssystems (3-2) erhalten und ist gemäß 4.2.4. fast überall (nur nicht in einer Umgebung um Q) eindeutig definiert.

Bedingungen für ein Vorgehen wie (5-1) aufzustellen ist Gegenstand der folgenden zwei Kapitel.

Es wird dabei eine neue Formulierung für die GK gefunden und es ergibt sich folgende Konsequenz: Ist (5-1) näherungsweise richtig, dann entspricht in (2-3) der Variation etwa von y_1 (Zentrum 1) eine Änderung von z_1 und z_3 und praktisch keine Änderung von z_2 . Dies ist im Sinne der Deutung der z_i als Bewertung vernünftig.

⁺) $\|\dots\|$: euklidische Norm ($N, \tilde{M} \subset \mathbb{R}^3$) ; Norm von Abbildungen ist Norm ihrer Bildpunkte $\varphi(z)$.

5.1.2. Die „starre“ Projektion ³²

Die starre Projektion geht von (4-10) in folgender Form aus:

$$\begin{pmatrix} \Delta y_1 \\ \Delta y_2 \\ \Delta y_3 \end{pmatrix} = [J(z_0)] \cdot \begin{pmatrix} \Delta z_1 \\ \Delta z_2 \\ \Delta z_3 \end{pmatrix} \quad (5-2)$$

Es sei z_0 ein nichtsingulärer Punkt in N , so daß die Inverse von $[J(z_0)]$ erklärt ist.

Die Gleichung (5-2) wird nach Zerlegung von $[J(z_0)]$ in Submatrizen ⁺⁾

$$[J(z_0)] = \left(\begin{array}{c|c} J_1(z_0) & X_1 \\ \hline X_2 & J_2(z_0) \end{array} \right)$$

in zwei Teilgleichungen aufgespalten:

$$\begin{pmatrix} \Delta y_1 \\ \Delta y_2 \end{pmatrix} = [J_1(z_0)] \cdot \begin{pmatrix} \Delta z_1 \\ \Delta z_3 \end{pmatrix} + X_1 \cdot \Delta z_2 \quad (5-3)$$

$$\Delta y_3 = X_2 \cdot \begin{pmatrix} \Delta z_1 \\ \Delta z_3 \end{pmatrix} + [J_2(z_0)] \cdot \Delta z_2$$

⁺⁾ Nach Vertauschen der Spalte $\frac{\partial \varphi_r^M}{\partial z_2}$ mit $\frac{\partial \varphi_r^M}{\partial z_3}$.

Die beiden Gleichungen in (5-3) sind durch die Submatrizen X_1 und X_2 miteinander gekoppelt.

Andererseits: Sei

$$[J(z_0)]^{-1} = \begin{pmatrix} P_1 & V_1 \\ V_2 & P_2 \end{pmatrix}$$

die invertierte und wie oben in Submatrizen unterteilte Matrix $[J(z_0)]^{-1}$, dann kann die Umkehrung von (5-3) formal angeschrieben werden:

$$\begin{pmatrix} \Delta z_1 \\ \Delta z_3 \end{pmatrix} = P_1 \cdot \begin{pmatrix} \Delta y_1 \\ \Delta y_2 \end{pmatrix} + V_1 \cdot \Delta y_3 \quad (5-4)$$

$$\Delta z_2 = V_2 \cdot \begin{pmatrix} \Delta y_1 \\ \Delta y_2 \end{pmatrix} + P_2 \cdot \Delta y_3$$

Solange darin die Elemente der Submatrizen V_i betragsmäßig klein sind, solange ist

$$\begin{pmatrix} \Delta z_1 \\ \Delta z_3 \end{pmatrix}$$

überwiegend nur durch

$$\begin{pmatrix} \Delta y_1 \\ \Delta y_2 \end{pmatrix}$$

bestimmt. Es soll daher gezeigt werden, daß gilt:

$$X_i = \mathbb{O} \implies V_i = \mathbb{O} \quad +) \quad (5-5)$$

Dazu wird (5-3) nach den Regeln der Matrizenrechnung
nach

$$\begin{pmatrix} \Delta z_1 \\ \Delta z_3 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \Delta z_2$$

aufgelöst und mit (5-4) verglichen. Man erhält:

$$\begin{aligned} P_1 &= \{ [J_1(z_0)] - X_1 \cdot [J_2(z_0)]^{-1} \cdot X_2 \}^{-1} \\ V_1 &= -P_1 \cdot X_1 \cdot [J_2(z_0)]^{-1} \\ P_2 &= [J_2(z_0)]^{-1} + [J_2(z_0)]^{-1} \cdot X_2 \cdot P_1 \cdot X_1 \cdot [J_2(z_0)]^{-1} \\ V_2 &= -[J_2(z_0)]^{-1} \cdot X_2 \cdot P_1 \end{aligned} \quad (5-6)$$

Den Beziehungen (5-6) entnimmt man:

$$a) X_1 = \mathbb{O}$$

$$P_1 = [J_1(z_0)]^{-1}$$

$$V_1 = \mathbb{O}$$

+) $\mathbb{O}$: Nullmatrix

$$\begin{aligned} P_2 &= [J_2(z_0)]^{-1} \\ V_2 &= -[J_2(z_0)]^{-1} \cdot X_2 \cdot [J_1(z_0)]^{-1} \end{aligned}$$

b) $X_2 = \mathbf{0}$

$$\begin{aligned} P_1 &= [J_1(z_0)]^{-1} \\ V_1 &= -[J_1(z_0)]^{-1} \cdot X_1 \cdot [J_2(z_0)]^{-1} \\ P_2 &= [J_2(z_0)]^{-1} \\ V_2 &= \mathbf{0} \end{aligned}$$

Damit ist (5-5) gezeigt.

Existieren neben $[J(z_0)]^{-1}$ auch die Inversen der Submatrizen $[J_i(z_0)]$, dann sind die Beziehungen (5-6) definiert und bei genügend kleinen (aber nicht verschwindenden) X_i auch die V_i klein.

Diese Methode erinnert an das von P.O.LÖWDIN³⁵ eingeführte Verfahren der „Kontraktion“, in welchem die Lösung von Eigenwertproblemen durch Projektion auf Unterräume auf die Diskussion von Gleichungssystemen geringerer Dimension zurückgeführt wird. Dies und die Unveränderlichkeit der Matrixelemente von $[J(z_0)]$ ergeben den Namen „starre“ Projektion.

5.1.3. Die effektive Funktionalmatrix

Führt man in (3-2) eine Bedingung etwa der Form

$$z_2 = g_2(z_1, z_3) \quad (5-7)$$

ein, so erhält man nach

$$H_{11} = \varphi_1^M(z_1, g_2(z_1, z_3), z_3) =: \phi_1^M(z_1, z_3)$$

$$H_{12} = \varphi_2^M(z_1, g_2(z_1, z_3), z_3) =: \phi_2^M(z_1, z_3)$$

$$H_{22} = \varphi_3^M(z_1, g_2(z_1, z_3), z_3) =: \phi_3^M(z_1, z_3)$$

und mit

$$\begin{aligned} \frac{\partial \phi_r^M}{\partial z_1} &= \frac{\partial \varphi_r^M}{\partial z_1} + \frac{\partial \varphi_r^M}{\partial z_2} \cdot \frac{\partial g_2}{\partial z_1} \\ \frac{\partial \phi_r^M}{\partial z_3} &= \frac{\partial \varphi_r^M}{\partial z_3} + \frac{\partial \varphi_r^M}{\partial z_2} \cdot \frac{\partial g_2}{\partial z_3} \end{aligned}$$

eine Beziehung zwischen Funktionalmatrizen:

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial \phi_1^M}{\partial z_1} & \frac{\partial \phi_1^M}{\partial z_3} \\ \frac{\partial \phi_2^M}{\partial z_1} & \frac{\partial \phi_2^M}{\partial z_3} \\ \frac{\partial \phi_3^M}{\partial z_1} & \frac{\partial \phi_3^M}{\partial z_3} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\partial \psi_1^M}{\partial z_1} & \frac{\partial \psi_1^M}{\partial z_3} \\ \frac{\partial \psi_2^M}{\partial z_1} & \frac{\partial \psi_2^M}{\partial z_3} \\ \frac{\partial \psi_3^M}{\partial z_1} & \frac{\partial \psi_3^M}{\partial z_3} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \frac{\partial \psi_1^M}{\partial z_2} \\ \frac{\partial \psi_2^M}{\partial z_2} \\ \frac{\partial \psi_3^M}{\partial z_2} \end{pmatrix} \cdot \left(\frac{\partial g_2}{\partial z_1}, \frac{\partial g_2}{\partial z_3} \right) \quad (5-8)$$

In vereinfachter Schreibweise:

$$J_e \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 1 & 3 \end{pmatrix} = J_0 \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 1 & 3 \end{pmatrix} + J_0 \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 2 \end{pmatrix} \cdot J_g \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 1 & 3 \end{pmatrix} \quad +)$$

J_e wird als „effektive“ Funktionalmatrix bezeichnet, weil in den Differentialquotienten die zusätzliche Bedingung (5-7) bereits mitberücksichtigt ist. Dagegen werden in den Matrizen J_0 zuerst die Ableitungen gebildet und dann (5-7) eingesetzt.

Das Produkt

$$J_0 \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 2 \end{pmatrix} \cdot J_g \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 1 & 3 \end{pmatrix} = : K$$

wird „Korrekturmatrix“ genannt. Denn K gleicht den Fehler aus, der durch Vertauschung der Reihenfolge - Einsetzen, Differenzieren - entsteht.

+) Die Indices zu J_e , J_0 , bzw. J_g : obere Reihe: die abzuleitenden Funktionen; untere Reihe: die Variablen, nach denen differenziert werden soll.

Mit K kann (5-8) wie folgt angeschrieben werden:

$$J_e \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ & 1 & 3 \end{pmatrix} = J_0 \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ & 1 & 3 \end{pmatrix} + K$$

Die Restriktion (5-7) ist bereits berücksichtigt.

In den Ableitungen ist (5-7) nicht berücksichtigt.

Der Fehler, der in J_e durch Nichtberücksichtigen von (5-7) entsteht, wird korrigiert.

(5-7) kann man dadurch erhalten, daß unter der wichtigen Voraussetzung

$$\frac{\partial \varphi_3^M}{\partial z_2} \neq 0$$

die Gleichung

$$\gamma_3^* = \varphi_3^M(z_1, z_2, z_3) \equiv \text{Const} \quad (5-9)$$

nach z_2 aufgelöst wird. Es sind dann in (5-8) nur die ersten zwei Zeilen interessant, die den Einfluß von (5-7) auf das Restsystem beschreiben.

Nach den Regeln der Differentialrechnung erhält man:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial g_2}{\partial z_1}, \frac{\partial g_2}{\partial z_3} \right) &= - \left(\frac{\partial \varphi_3^M}{\partial z_2} \right)^{-1} \left(\frac{\partial \varphi_3^M}{\partial z_1}, \frac{\partial \varphi_3^M}{\partial z_3} \right) \\ &= - \left(J_0 \begin{pmatrix} 3 \\ 2 \end{pmatrix} \right)^{-1} \cdot J_0 \begin{pmatrix} 3 \\ 1 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (5-10)$$

Würde γ_3 nur von z_2 abhängen, so hätte die Bedingung (5-7) keinen Einfluß auf das Restsystem. Je kleiner betragsmäßig die Elemente von K sind, desto mehr gleicht

$J_0^{(123)}$ der effektiven Funktionalmatrix J_e . Bei vorgegebenem Paar y_1, y_2 wird daher die Lösung (z_1, z_3) umso weniger durch φ_3^M beeinflusst sein, je kleiner die Beträge der Ableitungen

$$\frac{\partial \varphi_3^M}{\partial z_1} \quad , \quad \frac{\partial \varphi_3^M}{\partial z_3}$$

sind und je größer der Betrag von

$$\frac{\partial \varphi_3^M}{\partial z_2}$$

ist.

5.1.4. Folgerung

Anstatt im Rahmen der GK(4-7) zu fordern

$$|H_{ii}(i)| \gg |H_{ii}(j)|$$

gelte folgende größenordnungsmäßige Klassifizierung:

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial \varphi_1^M}{\partial z_1} & \frac{\partial \varphi_1^M}{\partial z_3} & \frac{\partial \varphi_1^M}{\partial z_2} \\ \frac{\partial \varphi_2^M}{\partial z_1} & \frac{\partial \varphi_2^M}{\partial z_3} & \frac{\partial \varphi_2^M}{\partial z_2} \\ \frac{\partial \varphi_3^M}{\partial z_1} & \frac{\partial \varphi_3^M}{\partial z_3} & \frac{\partial \varphi_3^M}{\partial z_2} \end{pmatrix} \triangleq \begin{pmatrix} A & \epsilon & \epsilon \\ B & B & B \\ \epsilon & \epsilon & A \end{pmatrix} \quad (5-11)$$

Darin stellen (betragsmäßig) ϵ kleine, A große und B nicht notwendig kleine Terme dar.

Man sieht, die Submatrix X_2 weist nur ϵ -Terme auf, nicht dagegen die Matrix X_1 . Eine Entkoppelung der

Teilgleichungen (5-4) ist nur möglich, wenn $\Delta y_3 = 0$,
also $y_3 = \text{const}$ gesetzt wird. Dann ist:

$$\Delta z_2 \approx 0 \quad \text{und} \quad \begin{pmatrix} \Delta z_1 \\ \Delta z_3 \end{pmatrix} \approx P_1 \begin{pmatrix} \Delta y_1 \\ \Delta y_2 \end{pmatrix}$$

Für K ergibt sich:

$$K \triangleq - \begin{pmatrix} \varepsilon \\ B \end{pmatrix} \cdot A^{-1} \cdot (\varepsilon, \varepsilon) = - \begin{pmatrix} \varepsilon^2 A^{-1} & \varepsilon^2 A^{-1} \\ B A^{-1} \varepsilon & B A^{-1} \varepsilon \end{pmatrix}$$

Unter (5-11) weichen also Näherungslösung und exakte Lösung nicht stark voneinander ab.

Ein solches Ergebnis erhält man nicht, wenn (5-9) statt nach z_2 unter sonst analogen Bedingungen nach z_3 oder nach z_1 aufgelöst wird:

Es folgt etwa für die (nicht GK(4-7) konforme) Beziehung

$$z_3 = g_3(z_1, z_2)$$

eine K-Matrix:

$$K = - \begin{pmatrix} \frac{\partial \varphi_1^M}{\partial z_3} \\ \frac{\partial \varphi_2^M}{\partial z_3} \end{pmatrix} \cdot \left(\frac{\partial \varphi_3^M}{\partial z_3} \right)^{-1} \cdot \left(\frac{\partial \varphi_3^M}{\partial z_1}, \frac{\partial \varphi_3^M}{\partial z_2} \right) \triangleq$$

$$\cong - \begin{pmatrix} \varepsilon & A \\ B & BA \cdot \varepsilon^{-1} \end{pmatrix} \neq \mathbb{O}$$

Eine Projektion in die durch z_1 und z_2 gegebene Zeichenebene ist daher nicht sinnvoll.

$K \approx \mathbb{O}$ bedeutet, daß die in die Zeichenebene projizierte Abbildung soweit der ursprünglichen ähnelt, daß Folgerungen über das Abbildungsverhalten übertragbar sind. Dies wird im folgenden Kapitel ausgenützt.

5.2. Die graphisch-numerische Methode ($2p_{\sigma}$ - und $2p_{\pi}$ -Orbitale)

5.2.1. Die grundsätzliche Durchführung

Ist das Gleichungssystem

$$y_1 = \varphi_1(z_1, z_3)$$

$$y_2 = \varphi_2(z_1, z_3)$$

zu festen Werten von y_r^* nach z_1 und z_3 aufzulösen, so ist

$$HL_1 = \{(z_1, z_3): y_1^* = \varphi_1(z_1, z_3) = \text{const}\}$$

bzw.

$$HL_2 = \{(z_1, z_3): y_2^* = \varphi_2(z_1, z_3) = \text{const}\}$$

die Lösungsmenge für jede der beiden isoliert betrachteten Gleichungen.

Gemeinsame Lösungen sind daher durch

$$HL_1 \cap HL_2 =: \mathcal{L}(y^*) \quad +) \quad (5-12)$$

gegeben. ($\mathcal{L}(y^*)$ ist die Lösungsmenge.)

Veranschaulicht man die Mengen HL_r durch Höhenlinien (d.h., setzt man voraus, daß überall die Auflösung von $\varphi_r(z_1, z_3)$ nach mindestens einem der beiden z_i möglich ist), dann sind die Elemente von $\mathcal{L}(y^*)$ gerade die Schnittpunkte der entsprechenden beiden Höhenlinien.

+) $\cap$: Zeichen für den Durchschnitt zweier Mengen.

Die Höhenlinien sollen mit $HL(y_r)$ bezeichnet werden. Durch eine Vielzahl von y_r -Werten entsteht eine Höhenlinienschar. Trägt man diese für φ_1 und φ_2 gemeinsam in ein Diagramm ein, so erhält man einen Überblick über die Verteilung der Schnittpunkte und damit über die Lösungsstruktur des gegebenen Gleichungssystems:

Zu herausgegriffenem Höhenlinienpaar $HL(y_1), HL(y_2)$ mit

$$HL_1 \neq \emptyset, HL_2 \neq \emptyset; \emptyset: \text{leere Menge} \quad (5-13)$$

ist in R^+ festzustellen, ob es

a) keinen Schnittpunkt

$$HL_1 \cap HL_2 = \emptyset \Rightarrow L(\varphi, R, y) = 0$$

b) einen Schnittpunkt

$$HL_1 \cap HL_2 = \{z_{(1)}\} \subset R \Rightarrow L(\varphi, R, y) = 1$$

c) oder mehrere Schnittpunkte

$$HL_1 \cap HL_2 = \{z_{(1)}, z_{(2)}, \dots\} \subset R \Rightarrow L(\varphi, R, y) > 1$$

gibt. Nichtsurjektivität ist gemäß (5-14 a), Nichtinjektivität gemäß (5-14 c) zu erfassen.

Liegt ein Schnittpunkt z^* nicht in R , so wird er unberücksichtigt gelassen.

*) $R = N$, wie in 3.2. mit $z_2 = \text{const}$, oder $R = \tilde{N} :=$

$$\{(\tilde{z}, z_3) : 0.5 \leq \tilde{z} \leq 5, 0.5 \leq z_3 \leq 5 \quad \text{a.E.}\}$$

Diagramme , die durch Überlagerung zweier Höhenlinien-scharen zustandekommen, werden mit „ Höhenliniennetz-karten “ (Abk.: HLNK) bezeichnet.

5.2.2. Die Höhenliniennetzkarten für φ^M bzw. $\tilde{\varphi}^M$.

Mit der Interpretation des HÜCKEL-COULOMB-Integrals α_i als Bewertung des Zentrums i steht die Beziehung

$$\begin{aligned} \partial \varphi_3^M / \partial z_1 \rightarrow 0 \quad \partial \varphi_3^M / \partial z_3 \rightarrow 0 &\Rightarrow \\ K &\longrightarrow \textcircled{1} \end{aligned} \quad (5-15)$$

im Einklang. Die Realisierung durch die Modellabbildung φ^L erfüllt jedoch (5-15) nicht notwendig überall in N. Daraus ergeben sich folgende Fallunterscheidungen:

- a) Man kann sich von der Voraussetzung (5-15) lösen. Dazu wird auf (4-9) zurückgegriffen. Es werden dann homonukleare zweiatomige Systeme diskutiert.
- b) Es wird eine Modellabbildung betrachtet, die in den ersten zwei Komponenten mit φ_1^M und φ_2^M übereinstimmt, und deren dritte Komponente (5-15) erfüllt. Schnittpunkte in der Zeichenebene (z_1, z_3) sind dann gemäß 5.1. zusammen mit

$$z_2 \approx (\varphi_3^M)^{-1} (y_3)$$

die Näherungslösungen dieser Modellabbildung.

Diese sind dann auch Näherungslösungen für φ^L , sofern

φ^M die Bedingung (5-15) erfüllt.

- c) Von (5-15) wird nicht Gebrauch gemacht. Dann liegen die interessierenden Schnittpunkte der HLNK nicht in der Zeichenebene (Abk.: $HLNK(z_1, z_3)$), sondern auf einer durch

$$y_3 = \text{const} = \varphi_3^M(z_1, z_2, z_3) \Rightarrow z_2 = g_2(z_1, z_3)$$

gegebenen Fläche (Abk.: $HLNK(z_1, z_2(z_1, z_3), z_3)$). Unter der Voraussetzung

$$\frac{\partial \varphi_3^M}{\partial z_2} \neq 0$$

folgt, daß eine Nullstelle der FD für φ^M auch eine Nullstelle der FD für

$$\begin{aligned} y_1 &= \varphi_1^M(z_1, g_2(z_1, z_3), z_3) \\ y_2 &= \varphi_2^M(z_1, g_2(z_1, z_3), z_3) \end{aligned} \quad (+)$$

bewirkt. Ist andererseits die FD nicht Null, so weist auch die FD für (+) keine Nullstelle auf.

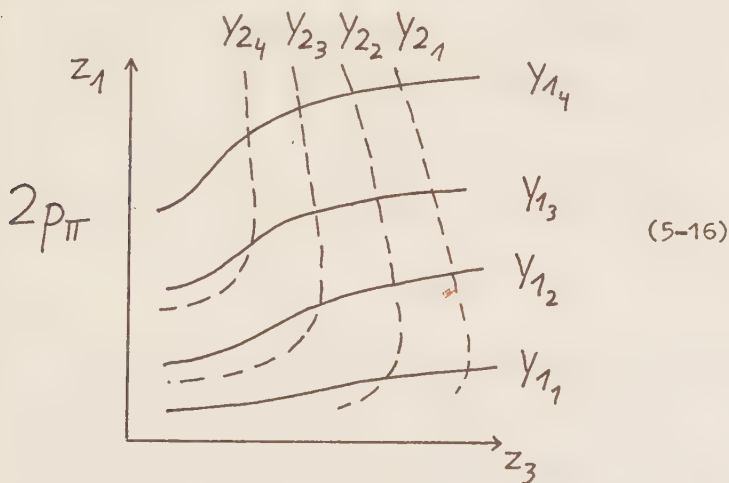
Es wird angenommen, daß sich bei der Deformation

$$HLNK(z_1, z_3) \longrightarrow HLNK(z_1, z_2(z_1, z_3), z_3)$$

der Typ der Singularität bei verschwindender FD nicht ändert. Das Abbildungsverhalten (Injektivität und Surjektivität), gewonnen an $HLNK(z_1, z_3)$, wird dann auf $HLNK(z_1, z_2(z_1, z_3), z_3)$ und damit auf φ^M übertragen.

Die Diagramme , in denen die approximative Gültigkeit der GK(4-7) vorausgesetzt wird (Fall b)) , wurden in der EDV-Anlage direkt als Graphik gewonnen (siehe Anhang).

Die $HLNK(z_1, z_3)$ für $2p_\pi$ sei hier durch eine Skizze wiedergegeben:

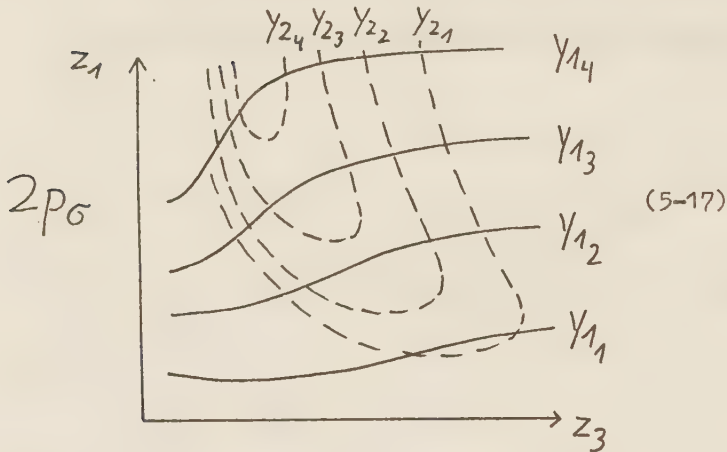


Darin ist: $z_2 = \text{const}$ (i.a. 3 a.E.) , gestrichelte Linien: $HL(y_2)$, ausgezogene Linien: $HL(y_1)$, die verschiedenen y_r -Werte werden zusätzlich indiziert. Es gilt:

$$j > k \Rightarrow -y_{r_j} > -y_{r_k}$$

Die qualitative Gestalt der $HLNK$ ändert sich für verschiedene z_2 - Werte nicht.

Für $2p_\sigma$ ergibt sich die $\text{HBNK}(z_1, z_3)$:



(Notation , wie bei $2p_\pi$; Ungleichung analog)

Diagramme für den Fall homonuklearer Systeme (Fall a)) wurden aus Tabellen (erhalten an EDV-Anlage, siehe Anhang) ermittelt. Dazu wurden Punkten in der Zeichenebene (hier $\tilde{z}, z_3$) der Zahlenwert von y_r zugeordnet und gleiche Werte für y_r miteinander verbunden.

Es ergeben sich zu (5-16) und (5-17) qualitativ analoge Bilder. Die Folgerungen für $\tilde{\phi}^{ii}$ können daher auch auf b) und c) übertragen werden. Die Aussagen über die Bildmengenbegrenzung gelten allerdings nur für $\tilde{\phi}^{ii}$.

5.2.3. Folgerungen

In $\tilde{N}$ ist die Abbildung $\tilde{\varphi}^M$, gegeben durch $2p_\pi$ -Orbitale injektiv. Denn herausgegriffene Höhenlinienpaare überschneiden sich höchstens einmal. D.h.: Zu gegebenem Höhenlinienpaar (gegebenem Bildpunkt), das einen Kreuzungspunkt in $\tilde{N}$ aufweist, gibt es genau ein Urbild. Die Komponenten des Urbilds sind die Koordinaten des Kreuzungspunktes der beiden Höhenlinien in $\tilde{N}$.

Mit Hilfe von (5-16) ist also (für y in der Bildmenge) gefunden:

$$2p_\pi : L(\tilde{\varphi}^M, \tilde{N}, y) = 1$$

Die Umkehrabbildung existiert also und es ist ein eindeutiger Bezug zu den a priori Parametern gegeben. COULOMB- und Resonanzintegral können durch $(\tilde{\varphi}^M)^{-1}$ in Termen der z_i definiert werden.

Dagegen ist die Abbildung $\tilde{\varphi}^M$, gegeben durch $2p_\sigma$ -Orbitale nichtinjektiv. Denn zu herausgegriffenem Paar von Höhenlinien gibt es maximal zwei Kreuzungspunkte. Dies entspricht (5-14 c).

Neben Kreuzungspunkten gibt es in (5-17) offensichtlich auch Punkte, in denen sich zwei Höhenlinien $HL(y_1^{\mathbb{K}})$, $HL(y_2^{\mathbb{K}})$ berühren. Dies ist ein wichtiger Sonderfall:

$$a) \quad HL(y_1^*) \cap HL(y_2^*) = \{z^*\}$$

Es sei $\varepsilon > 0$:

b)

$$HL(y_1^* - \varepsilon) \cap HL(y_2^*) = \{z_{(1)}, z_{(2)}\} \quad \left. \vphantom{HL(y_1^* - \varepsilon)} \right\} (5-18)$$

$$\text{mit: } \{z_{(1)}, z_{(2)}\} \subset U_\delta(z^*), \delta > 0$$

c)

$$HL(y_1^* + \varepsilon) \cap HL(y_2^*) = \emptyset$$

Für den Berührungspunkt (Abk.: Bp) gilt wegen:

$$\left. \frac{d\tilde{z}}{dz_3} \right|_{HL(y_1)} = \left. \frac{d\tilde{z}}{dz_3} \right|_{HL(y_2)}$$

und nach Berechnung der beiden Differentialquotienten gemäß

$$\left. \frac{d\tilde{z}}{dz_3} \right|_{HL(y_1)} = - \frac{\partial \tilde{\varphi}_1^M / \partial z_3}{\partial \tilde{\varphi}_1^M / \partial \tilde{z}}$$

$$\left. \frac{d\tilde{z}}{dz_3} \right|_{HL(y_2)} = - \frac{\partial \tilde{\varphi}_2^M / \partial z_3}{\partial \tilde{\varphi}_2^M / \partial \tilde{z}}$$

die Beziehung:

$$\frac{\partial \tilde{\varphi}_1^M}{\partial z_3} \cdot \frac{\partial \tilde{\varphi}_2^M}{\partial \tilde{z}} - \frac{\partial \tilde{\varphi}_1^M}{\partial \tilde{z}} \cdot \frac{\partial \tilde{\varphi}_2^M}{\partial z_3} = \det \tilde{J} = 0$$

Äquivalent dazu ist:

$$Bp \implies FD = 0 \quad ; \quad FD \neq 0 \implies \text{kein Bp}$$

Dies bedeutet eine wesentliche Erleichterung:

Es besteht nicht die Gefahr, daß solche Berührungspunkte, die gemäß (5-18) Anlaß zur Nichtinjektivität in $\tilde{N}$ geben, durch das graphische Verfahren unentdeckt bleiben.

Die graphisch-numerische Methode setzt daher die systematische Untersuchung mit Hilfe der FD voraus (vergl.

4.2.4. und 4.3.).

Der geometrische Ort der Bp ist durch den geometrischen Ort der Nullstellen der FD ($Q(2p_0)$) gegeben und trennt die zu einem Bildpunkt gehörenden zwei Urbilder.

Die zwei durch Q voneinander getrennten Teilgebiete von $\tilde{N}$ (bzw. N) werden mit

$\tilde{N}_1, \tilde{N}_2$ ($\tilde{\varphi}^M$) bzw.

N_1, N_2 (φ^M)

bezeichnet. Es gilt:

$$\tilde{\varphi}^{M-1}(\tilde{\varphi}^M(\tilde{N})) = \tilde{N}_1 \cup Q \cup \tilde{N}_2 \quad +)$$

bzw.

$$y^* \notin \tilde{\varphi}^M(Q) \implies$$

$$z_{(1)}^* \in \tilde{N}_1, \quad z_{(2)}^* \in \tilde{N}_2$$

analog: φ^M .

+) $\cup$: Zeichen für die Vereinigung von Mengen ;

$\tilde{N}_1, \tilde{N}_2$ sind disjunkt, d.h.: $\tilde{N}_1 \cap \tilde{N}_2 = \emptyset$

Für die durch $2p_\sigma$ gegebene Abbildung $\tilde{\varphi}^M$ folgt:
 Zu einem Parameterpaar y_1 und y_2 gibt es zwei Parametersätze $\tilde{z}$, z_3 , so daß zwei Gleichungen des Typs (3-1) erhalten werden, jede jeweils mit einem eigenen Parametersatz. Ohne zusätzliche Einschränkungen sind daher zahlenmäßig gegebene COULOMB- und Resonanzintegrale durch die Umkehrrelation

$$(\tilde{\varphi}^M)^{-1}$$

nicht eindeutig in $\tilde{N}$ definierbar.

Der Skizze (5-17) entnimmt man weiter, daß es zu gegebener $HL(y_1)$ nur genau eine $HL(y_2)$ so gibt, daß sich beide berühren. Dagegen gibt es zu herausgegriffener $HL(y_1)$ mehr als eine $HL(y_2)$, die $HL(y_1)$ entweder keinmal oder zweimal kreuzen.

Wählt man also y_1 und y_2 aus der Bildmenge von $\tilde{\varphi}^M$, dann ergibt sich für fast alle y :

$$2p_\sigma : L(\tilde{\varphi}^M, \tilde{N}, y) = 2$$

Für diejenigen speziellen Paare y_1°, y_2° , deren Höhenlinien sich berühren, gilt:

$$2p_\sigma : L(\tilde{\varphi}^M, \tilde{N}, y^\circ) = 1$$

Die Nichtsurjektivität von $\tilde{\varphi}^1$ in $\tilde{N}$ sowohl für $2p_\pi$ als auch für $2p_\sigma$ ist den Diagrammen (5 - 16) und (5 - 17) unmittelbar zu entnehmen: Nicht jedes Höhenlinienpaar weist einen Kreuzungs- oder Berührungspunkt auf.

Diese Grenze des Bildraums ist nicht durch die Schranken des Wertebereichs für $\tilde{\varphi}_r^1$ gegeben, da (5-13) vorausgesetzt wird. Selbst wenn man also Werte für y_r annimmt, die jeweils in $\tilde{\varphi}_r^1(\tilde{N})$ liegen, müssen sich die dazugehörigen Höhenlinien $HL(y_1)$ und $HL(y_2)$ nicht notwendig treffen.

Die Begrenzung des Bildraums kann unter Voraussetzung von (5-13) deutlicher angegeben werden:

$2p_\pi$:

Es wird zu gegebener $HL(y_1^*)$ diejenige Höhenlinie von y_2 gesucht, die $HL(y_1^*)$ trifft und für die $-y_2$ einen maximalen Wert annimmt: „ $HL(y_2^*)$ ”.

In $\tilde{N}$ ist dies offensichtlich diejenige Höhenlinie, die sich mit $HL(y_1^*)$ auf $z_3 = 0.5$ kreuzt.

Will man sich von der Willkür in der Abmessung von $\tilde{N}$ befreien, so hängt das Ergebnis davon ab, wie sich die Höhenlinienpaare in einer Umgebung von $z_3 = 0$ verhalten.

Berechnet man in Anlehnung an 4.3. $\tilde{\alpha}$ und $\tilde{\beta}$ nicht in Abhängigkeit von z_1 sondern von

$$u = \tilde{z} \cdot z_3$$

und
$$v = \tilde{z}^2$$

so erhält man auf analytischem Weg folgende Ergebnisse:

a) $-\tilde{\alpha}$ und $-\tilde{\beta}$ nehmen als Funktion von u monoton ab, für $u > 0$

b) Als Funktion von u haben sowohl $\tilde{\alpha}$ als auch $\tilde{\beta}$ in $u = 0$ ein Extremum:

$$\frac{\partial \tilde{\alpha}}{\partial u} = 0 \quad ; \quad \frac{\partial^2 \tilde{\alpha}}{\partial u^2} \neq 0 \quad ; \quad \frac{\partial \tilde{\beta}}{\partial u} = 0 \quad ; \quad \frac{\partial^2 \tilde{\beta}}{\partial u^2} \neq 0$$

D.h. die FD für $2p_{\pi} - \tilde{\Phi}^{(u)}$ verschwindet in $u = 0$

c) Wegen:

$$\frac{\partial \gamma_r}{\partial z_3} = \frac{\partial \gamma_r}{\partial u} \cdot \frac{\partial u}{\partial z_3} + \frac{\partial \gamma_r}{\partial v} \cdot \frac{\partial v}{\partial z_3} = \frac{\partial \gamma_r}{\partial u} \cdot \tilde{z}$$

lassen sich diese Ergebnisse auf z_3 als unabhängige Variable übertragen.

In $z_3 = 0$ liegt ein Berührungspunkt von HL-Paaren vor.

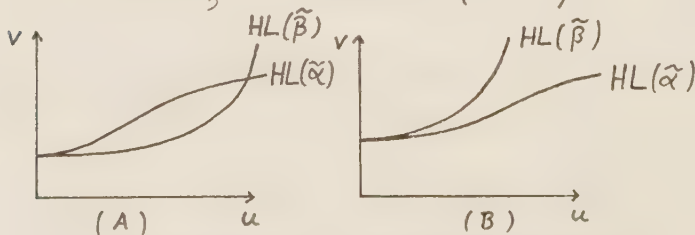
d) Es gilt:

$$\tilde{\alpha}(z_3=0) = -\frac{3}{2} \tilde{z}^2$$

$$\tilde{\beta}(z_3=0) = -\frac{3}{2} \tilde{z}^2$$

Daher berühren sich in $z_3 = 0$ jeweils die Höhenlinien mit gleichem Wert für $-\gamma_r$.

Für die Höhenlinien können zwei Möglichkeiten in der Nähe von $z_3 = 0$ auftreten: ($u = 0$)



A) Im Bereich $\tilde{z}$ beliebig und $0 \leq z_3 \leq 0.5$

gibt es mehr als einen Schnittpunkt. (Etwa für das Höhenlinienpaar $HL(\tilde{\alpha}), HL(\tilde{\beta}-\varepsilon)$ mit genügend kleinem ε). Daher liefert nicht ein $-\tilde{\beta}$ ($= -\tilde{\alpha}$), sondern ein $\tilde{\beta}-\varepsilon^*$, dessen Höhenlinie gerade noch $HL(\tilde{\alpha})$ berührt die gesuchte Höhenlinie.

B) In diesem Fall ist die Höhenlinie für $\tilde{\beta}$, die $HL(y_1^*)$ in $z_3 = u = 0$ trifft, die gesuchte.

e) Wegen

$$\frac{\partial^2 \tilde{\alpha}}{\partial u^2} < \frac{\partial^2 \tilde{\beta}}{\partial u^2} \quad u = 0$$

und

$$\frac{\partial \tilde{\alpha}}{\partial v} = \frac{\partial \tilde{\beta}}{\partial v} = -\frac{3}{2} \quad u = 0$$

folgt ¹⁵:

$$\frac{\partial^2 v_\beta}{\partial u^2} > \frac{\partial^2 v_\alpha}{\partial u^2}$$

$$v_\beta = h_\beta(u) \hat{=} HL(\tilde{\beta})$$

$$v_\alpha = h_\alpha(u) \hat{=} HL(\tilde{\alpha})$$

Daher trifft B) zu, so daß die gesuchten Höhenlinienpaare durch ihre Berührungspunkte in $z_3 = 0$ einander als Bildmengenbegrenzung zugeordnet sind.

2p_G:

Hier sind die Grenzpaare für $-\tilde{\alpha}$ und $-\tilde{\beta}$ durch den Crt der B_p , also durch die Nullstellen der FD gegeben. Die Nullstelle der FD markiert also nicht nur diejenigen Bildpunkte, zu denen es nur einen Urbildpunkt gibt, son-

dem auch die Bildmengenbegrenzung.

$$\begin{aligned}
 2p_{\pi} : \tilde{\varphi}^M(\{(\tilde{z}, z_3) : z_3 = 0\}) \\
 z_3 = 0 \xleftrightarrow{\tilde{z} \neq 0} \det \tilde{J} = 0 \quad (5-19) \\
 \tilde{\varphi}^M(\{(\tilde{z}, z_3) : \det \tilde{J} = 0, \tilde{z} \neq 0\})
 \end{aligned}$$

$$2p_G : \tilde{\varphi}^M(\{(\tilde{z}, z_3) : \det \tilde{J} = 0, \tilde{z} \neq 0\})$$

Dieses Ergebnis (5-19) ist nicht unerwartet:

Nach Auflösung gemäß

$$\begin{aligned}
 y_1 &= \tilde{\varphi}_1^M(\tilde{z}, z_3) \\
 y_2 &= \tilde{\varphi}_2^M(\tilde{z}, z_3) \implies y_1 = \tilde{\varphi}_1^M(\tilde{z}(y_2, z_3), z_3) = f(y_2, z_3)
 \end{aligned}$$

ist z_3 der Scharparameter der Kurven

$$y_1 = f(y_2, \cdot) \quad (5-20)$$

Für die Existenz einer Einhüllenden dieser Kurven ist notwendig:

$$\begin{aligned}
 \frac{df}{dz_3} &= 0 \implies \\
 \frac{df}{dz_3} &= \frac{\partial \tilde{\varphi}_1^M}{\partial z_3} + \frac{\partial \tilde{\varphi}_1^M}{\partial \tilde{z}} \cdot \frac{\partial \tilde{z}}{\partial z_3} = 0
 \end{aligned}$$

Wegen:

$$\frac{\partial \tilde{z}}{\partial z_3} = - \frac{\partial \tilde{\varphi}_2^M / \partial \tilde{\varphi}_2^M}{\partial \tilde{z}} \quad \text{mit} \quad \frac{\partial \tilde{\varphi}_2^M}{\partial \tilde{z}} \neq 0$$

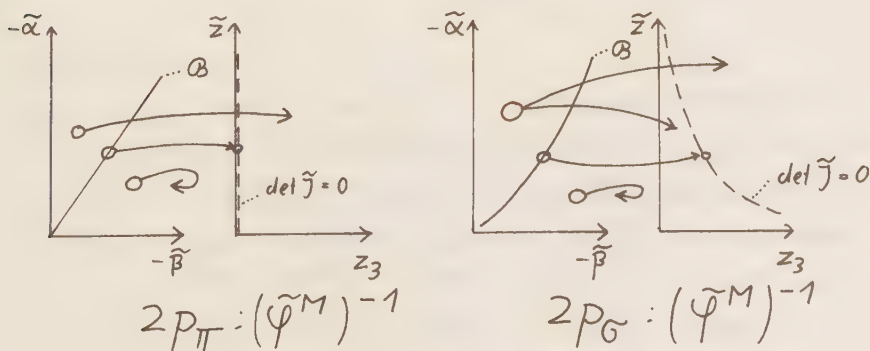
$$\frac{\partial \tilde{\varphi}_1^M}{\partial z_3} - \left(\frac{\partial \tilde{\varphi}_1^M}{\partial \tilde{z}} \cdot \frac{\partial \tilde{\varphi}_2^M / \partial \tilde{\varphi}_2^M}{\partial \tilde{z}} \right) = 0$$

$$\left(\frac{\partial \tilde{\varphi}_2^M}{\partial \tilde{z}} \right)^{-1} \underbrace{\left[\frac{\partial \tilde{\varphi}_1^M}{\partial z_3} \frac{\partial \tilde{\varphi}_2^M}{\partial \tilde{z}} - \frac{\partial \tilde{\varphi}_1^M}{\partial \tilde{z}} \frac{\partial \tilde{\varphi}_2^M}{\partial z_3} \right]}_{\det \tilde{J}} = 0$$

folgt, daß der Ort der Nullstellen der FD eine Hüllkurve der Schar (5-20) und somit äußere Grenze möglicher y_1, y_2 -Wertepaare sein kann und nach Ansicht der Diagramme (5-16) und (5-17) sein muß.

Damit ist im Verein mit der FD nicht nur die mögliche Existenz einer Inversen, sondern auch eine Extremale für mögliche y_1 und y_2 - Werte gefunden.

Das Ergebnis von 5.2.3. läßt sich in folgendem Schema zusammenfassen (vergl. die allgemeinen Diagramme auf Seite 16):



Die durch die Koordinatenachsen gegebenen Flächen stellen Obermengen zur

$(\tilde{\alpha}, \tilde{\beta})$: Bildmenge , bzw.

$(\tilde{z}, z_3)$: Urbildmenge dar.

Die Pfeile repräsentieren die Umkehrrelation $(\tilde{\varphi}^M)^{-1}$, die Kreise stellen entsprechend der HMO-Praxis zunächst willkürlich gewählte Zahlenwerte für die HMO-Parameter dar, die koordinatengerecht in das Diagramm eingetragen sind.

$\mathcal{B}$ ist die Bildmengenbegrenzung.

Die Lage der Nullstellen der FD ist qualitativ richtig eingetragen und folgt

- a) aus den numerischen Ergebnissen von 4.2.
- b) aus den Überlegungen in 5.2. und
- c) aus der Tabelle im Anhang (8.2.) .

Man sieht:

Beide Abbildungen $(2p_\pi, 2p_\sigma)$ erfüllen das Kriterium der Surjektivität nicht, es gilt:

$$\tilde{\varphi}^M(\tilde{N}) \subset \tilde{M}$$

(„ Umkehrender Pfeil “)

Während $2p_\sigma$ eine nichtinjektive Abbildung $(\tilde{\varphi}^M$ oder $\varphi^M)$ liefert, führt der Orbitaltyp $2p_\pi$ zu einer injektiven, innerhalb der Bildmenge , bijektiven Abbildung.

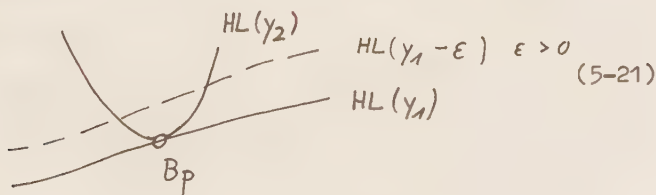
$(2p_\sigma$: Verzweigende Pfeile, ausgehend oberhalb von $\mathcal{B}$;
 $2p_\pi$: Unverzweigter Pfeil, ausgehend oberhalb von $\mathcal{B}$)
 $\mathcal{B}$ und Q (Ort der Nullstellen der FD) werden aufeinander abgebildet.

5.2.4. Interpretation

Die Höhenlinienscharen für y_1 (α oder H_{11}) sind sich für die verschiedenen Orbitaltypen qualitativ sehr ähnlich (vergl. Anhang). Dies und der überwiegend parallele Verlauf der Schichtung des y_1 -Gebirges zeigen, daß φ^M (oder $\tilde{\varphi}^M$) die Rolle von y_1 (bzw. y_3) als atomaren Baustein richtig wiedergibt.

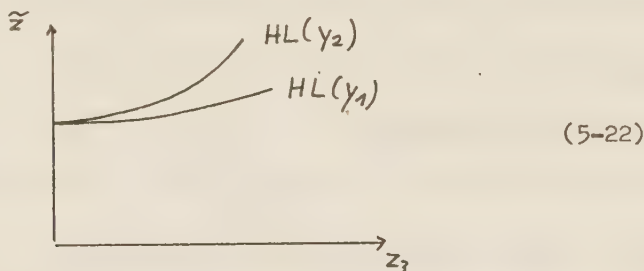
Es kommt zur Beurteilung des Abbildungsverhaltens nicht auf den Zahlenwert der y_x an, sondern auf die Form der Höhenlinien selbst. Daher sind die unterschiedlichen Abbildungseigenschaften vor allem auf die Gestalt der $HL(y_2)$ -Scharen zurückzuführen:

Die Nichtsurjektivität sowie die Nichtinjektivität ($2p_0$) ergeben sich aus dem „Strukturelement“



Wegen der darin auftretenden „Schleife“ der Höhenlinie $HL(y_2)$ kreuzt diese nicht alle Höhenlinien von y_1 , sondern kehrt nach Erreichen des B_p wieder um. Andererseits ist dieses Element auch verantwortlich für die Nichtinjektivität, wie es in (5-18) formuliert ist.

So gesehen, ist die durch $2p_\pi$ gegebene Abbildung deswegen injektiv, weil die Schleife nur unvollständig ausgebildet und ein Zurückkehren der $HL(y_2)$ nicht möglich ist.



Längs $HL(y_1^*)$ wird für $2p_\sigma$ ein nichtmonotones Verhalten von y_2 festgestellt (vergl. (5-17)). Da diese HL im Grenzfall der Gültigkeit von GK(4-7) eine Parallele zur z_3 -Achse ist, ist die Nichtinjektivität äquivalent zur Existenz eines echten Extremums von

$$\varphi_2^M(\cdot, \cdot, z_3) \dots 2p_\sigma.$$

Diese Feststellung wird durch die mehr oder weniger starke Abweichung der $HL(y_1)$ für $\varphi_1^M (\neq \varphi_{GK,1}^M)$ von einer Parallelen zur z_3 -Achse nicht betroffen.

Für $2p_\pi$ ist dagegen entsprechend (5-16) und (5-22) nur eine monotone Abnahme der Werte für $-y_2$ längs $HL(y_1^*)$ möglich. Dies ist konsistent mit den Ergebnissen in 4. .

Vergleicht man die Höhenlinienschar von y_2 mit der des Überlappungsintegrals⁺⁾ , so fällt deren qualitative Übereinstimmung auf. Offensichtlich fällt für die Form (nicht für die Zahlenwerte) von $HL(y_2)$ der Term C_{12} in (4-5) kaum ins Gewicht.

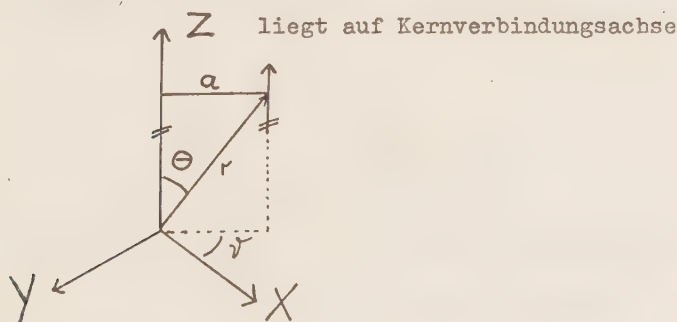
Da nur jeweils gleiche Orbitaltypen miteinander kombiniert werden, sind die Unterschiede in den Formen von $HL(y_2)$ auf Eigenschaften der Orbitale selbst zurückzuführen. Dies wird anhand der Funktion

$$W(r) = \left[\frac{1}{C} \cdot \eta(r, \Theta(r), \vartheta) \right]^2$$

(C: hier Normierungsfaktor)

gestützt. Darin ist r mit Θ so verknüpft, daß man sich bei Vergrößerung von r auf einer Parallelen zur Kernverbindungsachse im Abstand „ a “ vom betrachteten Kern wegbewegt.

$$\sin \Theta = \frac{a}{r} \quad a = \text{const}$$



X,Y,Z : kartesische Koordinaten , mit Ursprung in einem der beiden Kerne.

+) Vergl. Anhang.

Für $2p_{\pi}$ ergibt sich:

$$W(r) = a^2 e^{-2\tilde{z}r \sin^2 \vartheta}; \frac{dW}{dr} \neq 0 \text{ für alle } r < \infty$$

Die Ladungsdichte nimmt auf einer Parallelen zur Kernverbindungsachse monoton ab.

Dagegen erhält man nach

$$W(r) = (r^2 - a^2) e^{-2\tilde{z}r}; \frac{dW}{dr} = 0 \quad r = r_0 > 0$$

für $2p_{\sigma}$ eine nichtmonotone Funktion.

Sieht man von α_{12} (4-5) ab, so ergibt sich die Schlusskette:

Orbitaltyp $(W(r)) \Rightarrow$ Überlappung $S(z_3) \Rightarrow y_2(z_3) \Rightarrow$ Abbildungseigenschaft

Dementsprechend wird (5-21) als geometrische Nichtmonotonie bezeichnet. (Abk.: GN). Im Gegensatz dazu steht die elektrostatische Nichtmonotonie „EN“: Bei dieser gibt es für alle Orbitaltypen $(1s, 2s, 2p_{\sigma}, 2p_{\pi})$ ein z_0 so, daß gilt:

$$z_0 = (\tilde{z}_0, \tilde{z}_0): \left. \frac{\partial \tilde{\varphi}_2^M}{\partial \tilde{z}} \right|_{z_0} = 0$$

Die sich darin ausdrückende Nichtmonotonie von $\tilde{\varphi}_2^M(\tilde{z}, \cdot)$ trägt bei gegebenen $HL(y_1)$ offensichtlich nicht zur Mehrdeutigkeit der Umkehrrelation bei.

Es gilt also:

$\tilde{\varphi}^M(2p_\pi) : \text{EN}$	$L(\tilde{\varphi}^M, \tilde{N}, \gamma) = 1$	$(\tilde{\varphi}^M)^{-1}$ eindeutig
$\tilde{\varphi}^M(2p_o) : \text{EN} + \text{GN}$	$L(\tilde{\varphi}^M, \tilde{N}, \gamma) = 2$	$(\tilde{\varphi}^M)^{-1}$ zweideutig

Die elektrostatischen Eigenschaften des Modells (3-1) treten also gegenüber den geometrischen (Orbitalform und -orientierung) in ihrem Einfluß auf das Abbildungsverhalten zurück.

Die Folgen der Abbildungseigenschaften (nichtsuriektiv, nichtinjektiv -für $2p_o$ -) werden im nächsten Kapitel anschaulich. Vor allem wird ersichtlich, daß ohne Zusatzinformation (etwa für $2p_o$: z_3 -Werte , für die gilt:

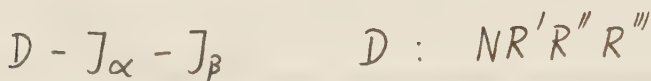
$$\frac{\partial H_{12}}{\partial z_3} < 0 \quad H_{12} < 0$$

sind auszuschließen) eine Rücktransformation zu unsinnigen Ergebnissen führen kann.

5.3. Eine Anwendung der Höhenliniennetzkarten

5.3.1. Das Modell

Auf Charge-Transfer-Komplexe (Abk.: CT-Komplexe) des Typs



wird u.a. auch der HMO-Formalismus angewendet ¹³.

MULLIKEN ³⁶ formuliert CT-Komplexe wie folgt:

$$\psi_N = a \psi(D, A) + b \psi(D^+ - A^-)$$

$$\psi_V = a^* \psi(D, A) + b^* \psi(D^+ - A^-)$$

$$|a| \gg |b| \Rightarrow |b^*| \gg |a^*|, D: \text{Donor}, A: \text{Akzeptor}$$

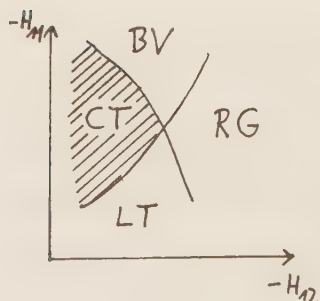
Fragt man danach, ob eine entsprechende Formulierung

im Rahmen der HMO-Theorie möglich ist, wird man auf die Aufstellung sog. „CT-Gebiete“ ¹⁴ geführt. In ¹⁴

sind diese in β -Einheiten dargestellt worden. In der

hier folgenden Skizze ist daher nur die relative Lage

der Begrenzungslinien und der einzelnen Gebiete wichtig:



$$H_{11} = \int \eta_D \hat{H} \eta_D d\tau$$

$$H_{12} = \int \eta_D \hat{H} \eta_{J_{\alpha}} d\tau$$

(5-23)

Darin werden H_{11} und H_{12} als unabhängige Variable verwendet und Kenngrößen (hier Elemente der Bindungsordnungsmatrizen im Grund- und elektronisch angeregten Zustand) als Funktion dieser gemäß (2-3) berechnet.

Die vier Gebiete sind:

CT : Bei optischer Anregung: Bindungsverstärkung (BV) und Ladungstransfer (LT) ⁺)

BV : Bei optischer Anregung: nur Bindungsverstärkung

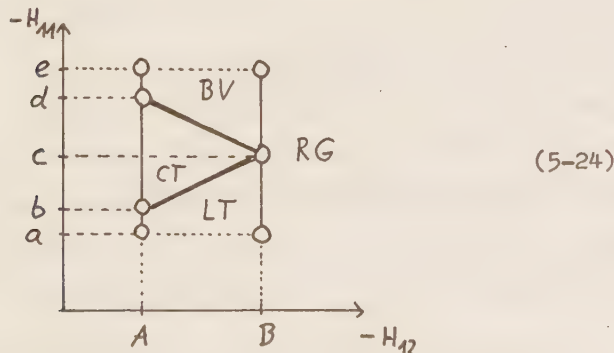
LT : Bei optischer Anregung: nur Ladungstransfer

RG : „Restgebiet“ : Bei optischer Anregung: Weder Bindungsverstärkung noch Ladungstransfer.

Die Existenz eines Gebietes „CT“ zeigt, daß es im Rahmen des HMO-Formalismus sinnvoll ist, von „Charge-Transfer-Komplexen“ im Sinn der Definition von MULLIKEN zu sprechen ^{37, 38}.

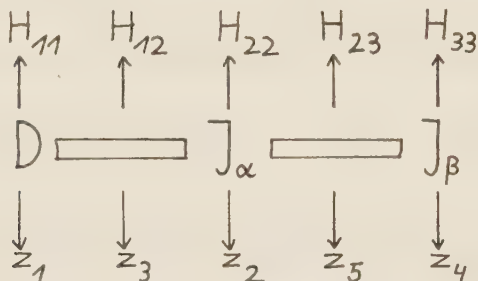
Die Bedeutung einer Rücktransformation in die Menge N ist im Folgenden zu untersuchen.

Dazu wird (5-23) idealisiert:



⁺) Ladungsübertragung vom Donor zum Akzeptor
Verstärkung der Bindung D-J_α

Durch die Abbildung sind folgende Größen miteinander verknüpft:



Die analytische Gestalt der Abbildung wird entsprechend GK(4-7) gewählt. Nach Ergebnissen von 5.1. ist bei

$$H_{22} = \text{const} , H_{23} = \text{const} \text{ und } H_{33} = \text{const}$$

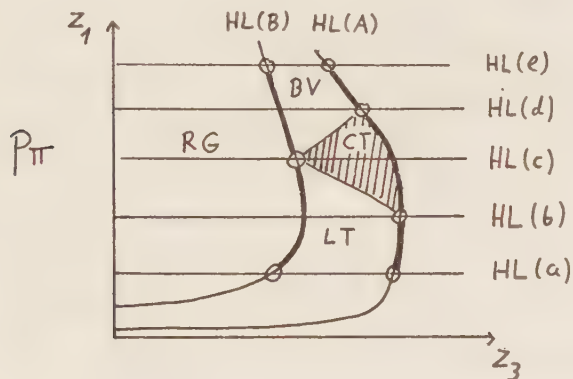
in trivialer Weise auch z_2, z_4 und z_5 konstant. Wegen (4-4) sind die Höhenlinien für H_{11} Parallelen zur z_3 -Achse. Für die Höhenlinienschar von H_{12} wird entweder $HL(y_2)$ wie in (5-16) oder $HL(y_2)$ wie in (5-17) zugrundegelegt. Im ersten Fall steht also ein Dreizentren- π -System, im zweiten Fall ein Dreizentren- p_σ -System im Vordergrund.

Folgende Unterscheidungen sind vorzunehmen:

- Alle ausgezeichneten Punkte in (5-24) liegen in der Bildmenge obiger Abbildung
- Nicht alle dieser Punkte in (5-24) sind Bildpunkte der Abbildung.

5.3.2. Die rücktransformierten CT-Gebiete

a) Alle ausgezeichneten Punkte sind Bildpunkte.



Bis auf die Orientierung der Gebiete, die aus

$$\frac{\partial H_{12}}{\partial z_3} > 0 ; H_{12} < 0$$

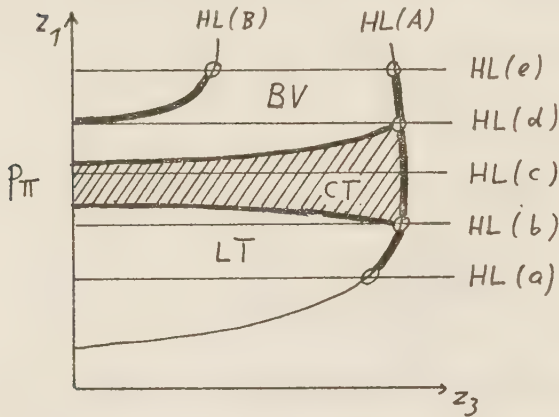
folgt, erkennt man das ursprüngliche Bild (5-24) wieder.

b) Nun kreuze HL(B) nur noch die HL(e) und berühre

die HL(d) in $z_3 = 0$. Es sind dann solche Punkte wie z.B. (c, B) nicht mehr Bildpunkte.

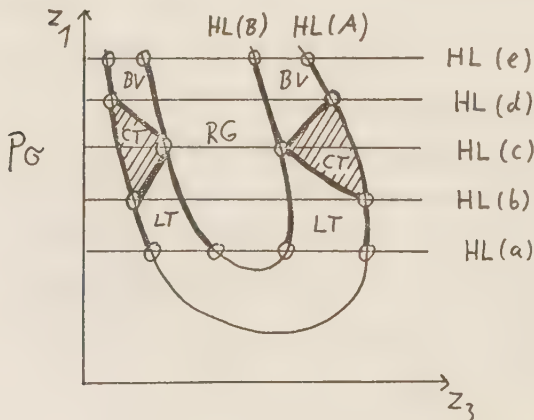
Es ergibt sich ein Bild, in welchem RG fehlt und somit ein wichtiges Charakteristikum der CT-Gebiete entfällt. Eine Unterscheidung zwischen „Charge-Transfer-Komplex“ und einem im Grundzustand stark gebundenen Dreizentrensystem ist in N nicht möglich. Die Anwendung

des HMO-Formalismus ist nicht sinnvoll.



Während man bei den bisherigen Diagrammen (p_π) noch von einem CT-Gebiet sprechen konnte, weil Einzelheiten wie die Abgrenzung von CT nach BV und LT vorhanden sind und vor allem nur ein Gebiet „CT“ auftritt, ist dies bei den folgenden Diagrammen (p_σ) nicht mehr der Fall:

a) Alle Punkte von (5-24) sind Bildpunkte:



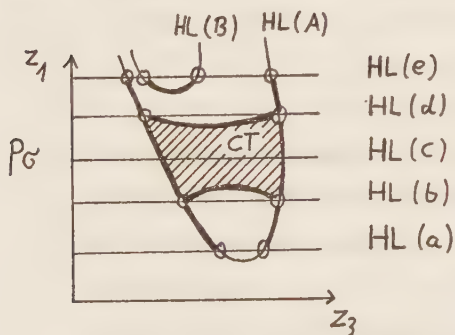
Entsprechend der Doppeldeutigkeit der Umkehrrelation erhält man mehr als ein CT-Gebiet.

Diese Unzulänglichkeit kann man nachträglich durch die $NM(z_3)$ von φ_2^M erklären und durch eine entsprechende Einschränkung eliminieren.

Im nächsten Fall, in dem sowohl die Nichtinjektivität als auch die Nichtsurjektivität zur Geltung kommen, ist dies nicht mehr möglich:

- b) Die Höhenlinie $HL(B)$ kreuze nur noch die $HL(e)$.

Dann sind die Punkte (c,B) und (a,B) nicht Bildpunkte und treten daher im folgenden Diagramm nicht auf:



Da die Abgrenzungen zu RG fehlen, ist es nicht sinnvoll, Bezeichnungen, wie BV und LT anzubringen.

Die Forderung nach Injektivität und Surjektivität ist unerlässlich, wenn ein Schema wie in 2.3. zugrundegelegt werden soll.

5.4. Zusammenfassung

Die Abbildung ϕ^M besteht aus drei Komponenten ϕ_r^M . Möglichkeiten einer sinnvollen Einschränkung auf zwei Komponenten der Abbildung werden untersucht. Es läßt sich eine Formulierung finden, die mit dem Prinzip der graphentheoretischen Kopplung konform ist.

Die Projektion auf zwei Komponenten ist eine Voraussetzung für die graphisch-numerische Behandlung der Abbildung ϕ^M . Diese beruht auf der Analyse der Schnittpunkte von Höhenlinien. Aus den Diagrammen folgt die Injektivität der durch $2p_\pi$ gegebenen Abbildung, die Nichtinjektivität von $\phi^M(2p_o)$, sowie die Nichtsurjektivität beider Abbildungen.

Speziell im Fall homonuklearer Zweizentrensysteme sind genauere Aussagen über die Bildmengenbegrenzung möglich. Die Diskussion der Befunde der graphisch-numerischen Methode zeigt, daß die geometrischen Eigenschaften wie Orbitalform und -orientierung für das Abbildungsverhalten verantwortlich sind. Demgegenüber treten Deutungen aus dem Bereich elektrostatischer Modelle zurück.

Als eine Anwendung der graphisch-numerischen Methode wird die Rücktransformation der sog. Charge-Transfer-Gebiete behandelt und es werden die Bedeutung der Nichtinjektivität und Nichtsurjektivität aufgezeigt.

Das Auftreten zweier CT-Gebiete kann zwar u.U. (wenn nicht erschwerend der „ Effekt “ der Nichtsurjektivität hinzukommt) physikalisch interpretiert werden, erfordert aber eine zusätzliche , über den HMO-Formalismus hinausgehende Information.

Dieser Gesichtspunkt wird im folgenden Kapitel 6.1. noch einmal aufgegriffen.

6. Diskussion

6.1. Die Bedeutung einschränkender Bedingungen

Das zweifache Auftreten von CT-Gebieten für die nicht-injektive $\varphi^M(2p_G)$ -Abbildung könnte durch Zusatzbedingungen in einen relevanten und einen nichtrelevanten Fall eingeteilt werden.

Die Rolle einschränkender Bedingungen soll daher hier kurz diskutiert werden.

- a) Eine semiempirische Theorie, die zu ihrer eindeutigen Definition eine Zusatzbedingung benötigt, ist in sich nicht so geschlossen, wie eine, die unabhängig von derartigen Einschränkungen definierbar ist (wie z.B. das durch $\varphi^M(2p_\pi)$ gegebene Modell für die HMO-Theorie).
- b) Eine Zusatzbedingung zu formulieren, bedarf der Kenntnis der analytischen Gestalt der Abbildung. Man ist damit auf die Richtung

$$Z \implies Y$$

angewiesen.

Dies führt in Bezug auf φ^M zu:

- c) Im Fall der Abbildung φ^M ist es einfach, eine Zusatzbedingung (etwa für $2p_G$) zu finden:

Der Ort der Nullstellen der FD ($Q(2p_G)$) unterteilt N in zwei Gebiete N_1 und N_2 so, daß gilt:

$$\left. \operatorname{sign}(\det J(z)) \right|_{z \in N_1} \neq \left. \operatorname{sign}(\det J(z)) \right|_{z \in N_2}$$

Man hat sich für eines der beiden Teilgebiete zu entscheiden. Die Grenze des Gebietes ist u.a. durch $Q(2p_\sigma)$ gegeben.

Dabei ist jedoch zu beachten, daß φ^M nur ein Hilfsmittel der abbildungstheoretischen Diskussion darstellt und nicht mit der „besten“ Abbildung φ^B identifiziert werden darf. φ^M kann unter Bedingungen, wie in 3.2. formuliert, bestenfalls als ein Teil von φ^B angesehen werden.

Die Verwendung einer konkreten Abbildung impliziert die Frage nach der Ausdehnung des Abbildungsverhalten von φ^M auf φ^B . Zusatzbedingungen, formuliert auf der Basis einer konkreten Abbildung sind dann in Frage gestellt. Z.B. wird sich die analytisch angegebene Grenze $Q(2p_\sigma)$ ändern, wenn man zu einer umfassenderen Abbildung übergeht.

In c) ist ein grundsätzliches Problem angeschnitten:

Was bewirkt der Übergang

$$\varphi^M \longrightarrow \varphi^B \quad (6-1)$$

hinsichtlich des Abbildungsverhalten (soweit es sich in $L(\varphi, R, y)$ und Unabhängigkeit zusammenfassen läßt)? Dies soll im anschließenden Kapitel behandelt werden.

6.2 Verallgemeinerung von φ^M

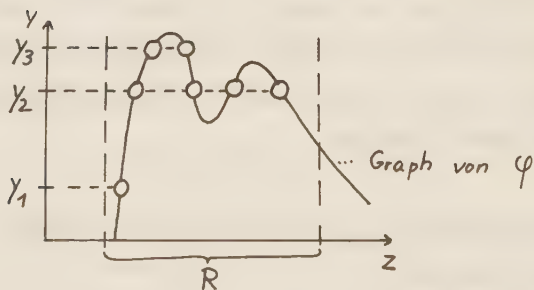
Der Versuch, φ^M durch sukzessive Hinzunahme von Wechselwirkungen immer mehr in Richtung φ^B zu erweitern, wird nicht unternommen.

Vielmehr wird hier in Verallgemeinerung von (6-1) untersucht, welche Eingriffe an φ^M die Lösungsstruktur $L(\varphi^M, R, y)$ nicht oder nur definiert ändern.

Es ist vor allem die Injektivität interessant, da sich $2p_\pi$ und $2p_\sigma$ gerade in dieser Hinsicht unterscheiden. Dazu wird folgende Größe eingeführt:

$$L^*(\varphi, R) = \max_y \{L(\varphi, R, y)\}$$

Beispiel:



y	$L(\varphi, R, y)$
y_1	1
y_2	4
y_3	2

$$\Rightarrow L^*(\varphi, R) = 4$$

Verbesserungen an φ^M sind nach L.C.ALLEN³⁹ äquivalent mit zusätzlichen Informationen. Dies wird durch folgende Ungleichung ausgedrückt:

$$L^*(\varphi^B, R) \geq L^*(\varphi^M, R) \quad (6-2)$$

Eine feinere Betrachtungsweise sollte also eher zu einer Vergrößerung als zu einer Verkleinerung der Zahl der Lösungen führen.

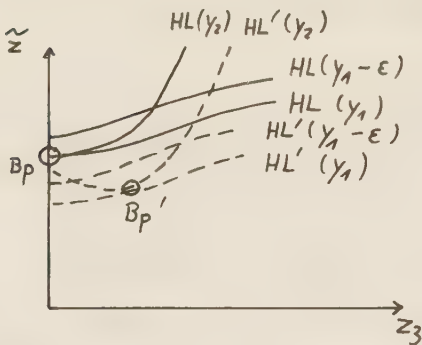
Für (6-2) spricht folgendes:

- a) Die Transformation von φ zu einer ihr ähnlichen aber umfassenderen Abbildung φ' sollte eine bereits vorliegende globale Lösungsverzweigung (Bifurkation) nicht vollständig aufheben. Es wird z.B. nicht angenommen, daß ein zusätzlicher Term in $\tilde{\varphi}^M(2p_\sigma)$ eine der beiden Lösungen in $\tilde{N}$ eliminiert.

Dies leuchtet ein, wenn man sich die HLNK betrachtet. Fast alle Schnittpunkte von Höhenlinienpaaren sind durch Höhenlinien gebildet, die einen endlichen Winkel miteinander einschließen (Transversalitätsbedingung von R.THOM^{31,19}). Unter einer Störung sollten die Schnittpunkte zwar in $\tilde{N}$ wandern, aber nicht durchwegs verschwinden oder zusammenfallen. Die Zahl der Lösungen kann sich jedoch dort erhöhen, wo sich Höhenlinien berühren.

Im Fall der $2p_\sigma$ - Abbildung bleibt dabei diese nicht-

injektiv. Bei $2p_\pi$ ist der Bereich kleiner z_3 - Werte kritisch, da sich die Höhenlinien in $z_3 = 0$ berühren. Es ist nicht ausgeschlossen, daß sich bei der Störung der Bp von $z_3 = 0$ wegbewegt und in $\tilde{N}$ gemäß (5-18) Anlaß zu weiteren Schnittpunkten für benachbarte Höhenlinienpaare gibt. Eine Skizze veranschaulicht dies:



$HL'(y_r)$: Höhenlinien der gestörten Abbildung.

- b) Gibt es eine Abbildung, die bijektiv und in beiden Richtungen stetig ist (Homöomorphismus $\mathcal{H}^{18}$), mit:

$$\varphi^M(z) \xrightarrow{\mathcal{H}} \varphi^B(z) \quad (6-3)$$

dann ist (6-2) richtig und eine Gleichheit.

Ist φ^B von φ^M aus durch einen Homöomorphismus (6-3) erreichbar, dann genügt zur Bestimmung von $L^*(\varphi^B, R)$

die Kenntnis von $L(\varphi^M, R, y)$. Führt also die Berücksichtigung zusätzlicher Details zu einer Beziehung wie (6-3), dann genügt es, die Lösungsstruktur des einfacheren Problems zu kennen.

Sind beispielsweise die HÜCKEL-Parameter $(\alpha_1, \beta, \alpha_2)$ durch eine Beziehung wie

$$\begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \beta \\ \alpha_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_1 & 0 & 0 \\ 0 & c_2 & 0 \\ 0 & 0 & c_3 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ y_3 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} k_1 \\ k_2 \\ k_3 \end{pmatrix}$$

(k_r : Konstanten ; c_r : Konstanten , $\neq 0$; $y_r = \varphi_r^M(z)$)

mit den $\varphi_r^M(z)$ verknüpft, dann liegt ein Homöomorphismus vor. Beschreibt φ^M also φ^B bis auf eine Skalierung und einen additiven konstanten Beitrag richtig, dann genügt es, $L(\varphi^M, R, y)$ zu kennen.

- c) Eine wichtige Größe zur Extrapolation des Abbildungsverhalten von φ^M auf andere Abbildungen ist der (BROUWERSche) Abbildungsgrad²⁸ :

$$d(\varphi, R, y) := \sum_{\substack{z_{(k)} = \varphi^{-1}(y) \\ z_{(k)} \in R; y \notin \varphi(\partial R \cup Q)}} \text{sign}(\det J(z))$$

In Worten:

Zu gegebenem y , das weder Bild des Randes ∂R , noch Bild von Q (Nullstelle der FD) sein soll, werden die Urbilder gesucht:

$$z_{(1)}, z_{(2)}, \dots$$

Dann wird bestimmt:

$$\text{sign}(\det J(z_{(1)})), \text{sign}(\det J(z_{(2)})), \dots$$

und die Summe dieser Zahlen gebildet.

Beispiele:

i) $\varphi(x) := x^2$; $R = (0, +1)$, $y := 1/4$

$$d(\varphi, R, y) = 1$$

ii) Siehe Beispiel auf Seite 104 :

$$y := y_2$$

$$d(\varphi, R, y) = 0$$

Im Abbildungsgrad ist offensichtlich das Vorzeichen der FD als Funktion von z relevant ($\text{sign}(\det J(z))$). Dies erinnert an die Vorzeichenanalyse (vergl. 4.2.3.) und es zeigt sich tatsächlich, daß der Abbildungs-

∂R : Rand von R ;

grad unter bestimmten Voraussetzungen (siehe (6-4)) von vielen Feinheiten der funktionalen Form von φ nicht abhängt: nämlich von denjenigen, die sich aus φ durch eine Homotopie ²⁸ erzeugen lassen.

Unter Homotopie versteht man:

Es seien zwei stetige Abbildungen φ und φ' gegeben und es sei:

$$(z, t) = (z_1, z_2, \dots, t) \quad 0 \leq t \leq 1$$

Dann ist durch $H(z, t)$ eine Homotopie gegeben, wenn gilt:

- i) $H(z, t)$ ist gleichzeitig stetig in z und t
- ii) $H(z, 0) = \varphi(z)$
- iii) $H(z, 1) = \varphi'(z)$

Z.B. ist

$$H(z, t) = t \cdot \varphi'(z) + (1-t) \varphi(z)$$

eine Homotopie; φ und φ' sind durch eine Homotopie miteinander verbunden.

Für den Abbildungsgrad gilt der Satz der Homotopieinvarianz:

$$t \in [0, 1], \quad y \notin H(\partial R, t) \Rightarrow$$

$$d(H(z, t), R \setminus \partial R, y) = \text{konstant für alle } t \quad (6-4)$$

Der Abbildungsgrad und die Zahl der Lösungen eines

Gleichungssysteme sind wie folgt miteinander verknüpft:

$$|d(\varphi, R, y)| \leq L(\varphi, R, y) \quad y \notin \varphi(\partial R \cup Q) \quad (6-5)$$

Damit ist die untere Schranke der Zahl der Lösungen eine Invariante in Bezug auf die Homotopie.

Wendet man den Abbildungsgrad unter Verwendung der HLINK (5-16) und (5-17) auf die Abbildungen $\tilde{\varphi}^M(2p_\pi)$ und $\tilde{\varphi}^M(2p_\sigma)$ an, so ergibt sich:

$$a) \tilde{\varphi}^M(2p_\pi) : |d(\tilde{\varphi}^M(2p_\pi), \tilde{N}, y)| = 1$$

$$b) \tilde{\varphi}^M(2p_\sigma) : |d(\tilde{\varphi}^M(2p_\sigma), \tilde{N}, y)| = 0$$

aber:

Wählt man Teilmengen von $\tilde{N}_1$ bzw. $\tilde{N}_2$ (siehe 6.1., Seite 102), dann gilt:

$$|d(\tilde{\varphi}^M(2p_\sigma), \tilde{N}_1^+, y)| = 1$$

mit $\tilde{N}_1^+ \subset \tilde{N}_1$, jedes $\tilde{N}_1$ ist ausgezeichnet durch genau ein Vorzeichen der FD für alle $z \in \tilde{N}_1$.

Natürlich folgt (zumindest mit den Mitteln, die bisher zur Verfügung stehen) aus (6-4) und (6-5) nicht die Ungleichung (6-2). Es wird aber (6-4) und (6-5) als Hinweis dafür angesehen, daß L gegenüber vielen Störungen $\delta\varphi$

$$\varphi \longrightarrow \varphi + \delta\varphi$$

unempfindlich ist.

Im Fall der Abbildung $\tilde{\varphi}^M(2p_\pi)$ gilt u.U. das Gleichheitszeichen in (6-5)⁴⁰, so daß folgt:

$L(\varphi(2p_\pi), \tilde{N}, y)$ ist invariant für diejenige Klasse homotop verbundener Abbildungen φ , für die gilt:

- i) $\det J_\varphi \neq 0$ für alle $z \in \tilde{N}$
- ii) $\text{sign}(\det J_\varphi) = \text{konst}$ für alle φ

Im Fall der Abbildung $\tilde{\varphi}^M(2p_\sigma)$ bedeuten homotope Transformationen, daß in Bezug auf $\tilde{N}_1^+$ die Zahl der Lösungen zu gegebenem y sicher größer Eins und damit die Gesamtzahl der Lösungen (in Bezug auf $\tilde{N}$) nicht kleiner Zwei ist.⁴¹ +)

Eine weitere Anwendung des Abbildungsgrads ist durch den Satz von ROUCHÉ⁴² gegeben. Dieser besagt, daß bei Gültigkeit von

$$x \in \partial R \subset \mathbb{R}^n : |g(x)| < |f(x)| \text{ auf } \partial R$$

die Summe der Abbildungen $(f + g)$ homotop zu f ist.

- d) Wendet man diesen Satz von ROUCHÉ auf die Abbildung φ^B (siehe 3.2.) an, so erhält man:

Beiträge der Korrelation und der Elektronenwechselwirkung seien so klein, daß sie sich wie eine Störung behandeln lassen, so daß φ^K (siehe 3.2.) klein gegen-

+) Unter Beachtung der Einschränkungen in (6-4) und (6-5).

über φ^M ist (hinsichtlich einer bestimmten Norm).
Dann ist φ^M unter den Bedingungen von 3.2. homotop
zu φ^B und es gelten die Aussagen von c).

- e) Entsprechend L.C.ALLEN³⁹ kann man destabilisierende
Wechselwirkungen in grober Näherung dadurch simulie-
ren, daß zu φ^M Terme der Form $1/z_3$ hinzugefügt
werden:

$$\begin{array}{ll} z_1 z_2^K / z_3 & \text{für } \varphi_r^M, r = 1, 3 \\ z_1 z_2^S \cdot K / z_3 & \text{für } \varphi_2^M \end{array}$$

(K ist eine Konstante, S das Überlappungsintegral)
Es werden zur graphisch-numerischen Analyse nur die
ersten zwei Komponenten φ_1^M und φ_2^M betrachtet,
obwohl keineswegs feststeht, ob die Kriterien von 5.1
(vergl. (5-11)) auch nur annähernd erfüllt sind.
Speziell für $2p_G$ resultiert ein so kompliziertes
Netz an Höhenlinien, daß die in 5.2. geschilderte
Methode an der Grenze ihrer Leistungsfähigkeit ist.
Die Ungleichung (6-2) scheint jedoch bestätigt zu
werden.

Möglicherweise hilft hier das mathematische Instrument
der Katastrophentheorie von R.THOM¹⁰ weiter.

- f) Die Schwierigkeiten, φ^B zu konstruieren, liegen
vor allem im Problem begründet, die richtigen
effektiven HAMILTON-Operatoren aufzustellen. Es liegt
daher nahe, in folgender Weise vorzugehen:

Die COULOMB-Integrale werden entsprechend der GK(4-7) erstellt.

Die Resonanzintegrale (für p_π - und p_σ - Orbitale) werden mit Hilfe der LINDERBERG-Beziehung (siehe 4.3) bestimmt ^{34,43}.

Für die entsprechenden Überlappungsintegrale werden folgende Näherungen verwendet:

$$S(p_\pi) = e^{-z_3(z_1 + z_2)}$$

$$S(p_\sigma) = z_3^2 \cdot z_1 \cdot z_2 \cdot S(p_\pi)$$

Man erhält:

$H_{12}(p_\pi)$ ist eine monotone Funktion von z_3 .

$H_{12}(p_\sigma)$ ist eine nichtmonotone Funktion in bezug auf z_3 .

Damit kommen die Folgerungen für φ_{GK}^M zur Anwendung (vergl. 4.1.3.). Für p_π ergibt sich eine injektive, für p_σ eine nichtinjektive Abbildung. Dieses Ergebnis spricht dafür, für (6-2) ein Gleichheitszeichen zu setzen.

Es erscheint also insgesamt zumindest als plausibel, die Ungleichung (6-2) für sinnvoll zu halten.

Zusammen mit der Ungleichung (6-2) kommt man zu folgender Beurteilung der HMO-Theorie bzw. des HMO-ähnlichen Formalismus für $2p_\sigma$:

6.3. Folgerungen aus (6-1)

Die Extrapolation (6-1) wird durch die Ungleichung (6-2) im wesentlichen beschrieben. Durch (6-2) wird nicht

Surjektivität und

Unabhängigkeit der Komponenten von φ^B

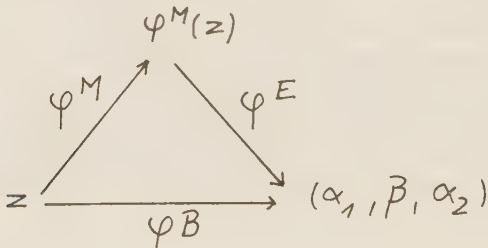
erfaßt. Das Verhalten der Surjektivität in Abhängigkeit der von φ^M ausgehenden Extrapolationen kann daher bisher noch nicht überblickt werden.

Über das Kriterium c) (Unabhängigkeit der Komponenten von φ^B) kann etwas mehr ausgesagt werden:

Denkt man sich φ^B zusammengesetzt aus zwei Abbildungen, nämlich φ^M und der „ergänzenden“ Abbildung „ φ^E “, so gilt:

$$\varphi^B = \varphi^E \circ \varphi^M$$

Dabei ist der Definitionsbereich der Abbildung φ^E eine Teilmenge der Bildmenge von φ^M , so daß folgendes Diagramm einen Sinn erhält:



Es gilt dann:

$$\det J_{\varphi B} = \det J_{\varphi E} \cdot \det J_{\varphi M}$$

$$\implies: \{ \det J_{\varphi M} \equiv 0 \implies \det J_{\varphi B} \equiv 0 \}$$

Wenn die Komponenten von φ^M abhängig voneinander sind, dann sind es auch die Komponenten von φ^B .

Da identisches Verschwinden der FD sehr spezielles, aber keineswegs pathologisches Verhalten der entsprechenden Funktionen erfordert, wird angenommen, daß gilt:

$$\det J_{\varphi E} \neq 0$$

Die Unabhängigkeit der HÜCKEL-Parameter als Funktionen von z folgt also bei Gültigkeit obiger Annahme aus der Unabhängigkeit der φ_r^M (vergl. (2-7) und 4.2.4.). Daher sind die HÜCKEL-Parameter (i.allg.) unkorreliert variierbar, wie es die Praxis der HMO-Theorie erfordert.

In Bezug auf die Injektivität gilt:*)

- a) Für $2p_{\pi}$ -Orbitale ist die Abbildung $\tilde{\varphi}^M$ umkehrbar. Es gibt demnach eine eindeutige inverse Relation gemäß:

$$Y = (\tilde{\alpha}, \tilde{\beta}) \longmapsto Z = (\tilde{z}, z_3)$$

Daher würde eine semiempirische Theorie, der $\tilde{\varphi}^M$ zugrundegelegt ist, entsprechend den Hauptkriterien eine „noch gute“ Theorie sein. Einschränkend wirkt dabei, daß man die Bildmengenbegrenzung „ B “ (siehe Seite 87)

+) Das Folgende gilt mit Vorbehalt (siehe 5.2.2.c)) auch für φ^M in N .

bei Praktizieren dieser Theorie zu beachten hätte.
Dieses Ergebnis kann, aber muß nicht richtig für φ^B
sein, da gemäß (6-2) gilt:

$$L(\tilde{\varphi}^M, \tilde{N}, \gamma) = 1 \text{ für alle } \gamma \in \tilde{\varphi}^M(\tilde{N})$$

$$\Rightarrow L^*(\tilde{\varphi}^M, \tilde{N}) = 1 \Rightarrow L^*(\varphi^B, \tilde{N}) \geq 1$$

b) Für $2p_\sigma$ - Orbitale ergibt der HMO-ähnliche Formalismus keine „gute“ Theorie. Denn mit

$$L(\tilde{\varphi}^M, \tilde{N}, \gamma) = 2 \text{ für alle } \gamma \in \tilde{\varphi}^M(\tilde{N} \sim Q)$$

und (6-2) folgt:

$$L^*(\varphi^B, \tilde{N}) \geq 2$$

Die Anwendung der HMO-Theorie mit $2p_\sigma$ -Orbitalen anstelle der $2p_\pi$ - Orbitale ist daher fragwürdig und erfordert zusätzliche Informationen über φ^B (oder $\tilde{\varphi}^M$) und $\tilde{N}$.

Das Abbildungskonzept beruht auf der Annahme, daß für eine qualitative Deutung semiempirischer Theorien durch Parameter wie z_i die Bedingung

$$L(\varphi, R, \gamma) = 1$$

notwendig erfüllt werden muß. Gilt dies, dann kann

man sich die Parameter semiempirischer Theorien eindeutig erklärbar denken.

In dieser Arbeit wird dabei angenommen, daß $L(\varphi, R, y)$ genügend unempfindlich ist, um Extrapolationsverfahren (6-1) , wie Homotopie und Homöomorphismus, erfolgreich einsetzen zu können.

Ist (6-2) ohne Gleichheitszeichen richtig, so werden Zusatzbedingungen , durch deren Anwendung Eindeutigkeit von

$$Y \longrightarrow Z$$

erzwungen werden kann, relevant. Dies jedoch nur im Rahmen von konkret gegebenen Modellabbildungen und mit den in 6.1.1. geschilderten Vorbehalten. Es sind dann physikalische Einsichten dadurch zu erhalten, daß man die Änderungen von $L(\varphi, R, y)$ verfolgt:

- a) bei sukzessiver Erweiterung von φ (L abhängig von φ)
- b) in Relation zu Teilmengen von R .(Unterteilt man beispielsweise N durch Q , so erhält man zwei Teilmengen von N , in denen jeweils $\varphi^M(2p_\sigma)$ umkehrbar ist.)
(L abhängig von R)
- c) bei verschiedenen vorgegebenen Zahlenwerten für y .(L abhängig von y)

6.4 Grenzen des Abbildungskonzepts

Die Beziehung (6-2) impliziert, daß die Modellabbildungen φ^M Grundtypen in folgendem Sinn für φ^B darstellen: Feinere Betrachtungen sollen nur modifizierend auf die Gestalt der HLNK wirken.

Die Zuverlässigkeit der Extrapolation hängt von der Güte und Stabilität (siehe 6.1.) des Modells ab. Um die Güte des Modells zu beurteilen, bedarf es Kriterien. Die Kriterien aus einem Vergleich mit Absolutberechnungen abzuleiten, entspräche nicht der Zielsetzung. Solange man also auf die in 3.2. vorgenommene Annahme - φ^K sei klein - angewiesen ist, ist darin eine wesentliche Grenze des Abbildungskonzepts zu sehen.

Neben dieser Grenze ist eine weitere dadurch gegeben, daß analytische Beziehungen (z.B. die Bildmengenbegrenzung) i.a. nur im Rahmen der konkreten Abbildung φ^M bekannt sein können. Es gelte beispielsweise, daß φ^B in einer homotopen Transformation durch ein bestimmtes t_0 ($0 \leq t_0 \leq 1$) erfaßt wird:

$$H(z, t) = t \cdot \varphi^M + (1-t) \varphi^{M'} \quad (6-6)$$

($\varphi^M, \varphi^{M'}$: spezielle Modellabbildungen)

Dann kann dies nach 6.1. zur Bestimmung des Abbildungsverhalten von φ^B genügen. Die Auswirkung einer solchen Transformation auf die (ursprüngliche) analytische Beziehung bleibt dabei unspezifiziert.

Die modellbedingten Grenzen

- spezielle Wahl der Atomorbitale
 - der einfache Ansatz für die Potentialfunktion in (3-1)
 - gleichartige Behandlung der σ -Elektronen und der π -Elektronen
 - Betrachtung nur von Zweizentrensystemen
- sowie die Beschränkung vor allem auf $2p_{\pi}$ - und $2p_{\sigma}$ -Orbitale und homonukleare Systeme legen es nahe, weiterführende Untersuchungen vorzunehmen.

Nicht geklärt blieben außerdem folgende Probleme:

- a) Änderung des Singularitätstyp bei Übergang von

$HLNK(z_1, z_3)$ zu $HLNK(z_1, z_2(z_1, z_3), z_3)$.

- b) Die Form von Q für die $\varphi^M(2s)$ -Abbildung.

Während $Q(2p_{\sigma})$ durch die geometrischen Eigenschaften des $2p_{\sigma}$ -Orbitals erklärbar ist, kann zwar das Auftreten von Nullstellen der FD für die $\varphi^M(2s)$ -Abbildung analog erklärt werden ($W(2s)$ besitzt ein Extremum), nicht aber die Form von Q .

Dies hängt möglicherweise mit folgendem Problem zusammen:

- c) $1s, 2p_{\sigma}$ und $2p_{\pi}$ sind Eigenfunktionen des Einzentrenteils von $\hat{H}^M$ (3-1), $2s$ jedoch nicht.

Welche Folgen sind für das Abbildungsverhalten aus diesem Umstand zu erwarten?

- d) Durch (6-2) wird das Abbildungsverhalten hinsichtlich

der Surjektivität nicht betroffen.

- e) Anwendungen der Differentialgleichungen des Typs
(4-12).

Weitere wünschenswerte Untersuchungen sind im Kapitel 7.1. zusammengestellt.

6.5. Zusammenfassung

Die Ursache der Nichtinjektivität der zu $2p_G$ gehörenden Abbildungen ist im Rahmen des Modells (vergl. Kap. 3.) einfach zu deuten. Daher liegt es nahe, einen der beiden Urbildpunkte (zu gegebenem Bildpunkt) als physikalisch nicht relevant auszuschließen. Demgegenüber wird folgender Standpunkt eingenommen: Eine semiempirische Theorie, die einer zusätzlichen Erläuterung bedarf ist (gemessen am Kriterium der Injektivität) keine „ gute “ parametrisierte Theorie.

Die Behandlung dieser Problematik führt auf die Ausdehnung der Aussagen über φ^M auf solche über φ^B . Dazu wird eine Ungleichung aufgestellt, die anschließend plausibel begründet (aber nicht bewiesen) wird. Es sind hier u.a. Probleme der Stabilität zu diskutieren. Dabei wird unter Stabilität (von φ^M) die Invarianz der Zahl der Lösungen gegenüber (kleinen) Störungen verstanden. Zusammen mit dem Abbildungsgrad spielt die Homotopie eine wichtige Rolle. Daneben werden konkrete Rechnungen, wie die Anwendung der LINDERBERG-Beziehung behandelt.

Bei Abbildungen mit komplizierter Lösungsstruktur tritt eine vom Bisherigen abweichende Fragestellung in den Vordergrund. Es wird vorgeschlagen , die Abbildung hinsichtlich der Wechselwirkungen, (die zu ihrer Konstruktion führen) , der Definitionsmenge und der Zahlenwerte der semiempirischen Parameter zu klassifizieren.

Anschließend wird herausgestellt, mit welchen Grenzen das Konzept der Abbildungen zur Untersuchung semiempirischer Parameter behaftet ist.

7. Schluß

7.1. Ausblick

Das Abbildungskonzept zur qualitativen Beschreibung semiempirischer Theorien beinhaltet zwei Schritte:

- i) Konstruktion einer möglichst umfassenden (aber auch einfachen) Modellabbildung. Damit erhält man Zugang zur Lösungsstruktur eines relativ einfachen Gleichungssystems.
- ii) Extrapolation von φ^M auf Klassen anderer Abbildungen. Diese Klassen sollten so umfangreich sein, daß φ^B (die „ beste “ Abbildung) in mindestens einer enthalten ist.

Dementsprechend ist zu unterscheiden zwischen Erweiterungen , die sich auf i) und solchen, die sich auf ii) beziehen.

Neben den Verbesserungen des Modells vor allem durch geeignete Berücksichtigung der Elektronenwechselwirkung (etwa nach GOULSON ²⁵) und der Rumpfelektronen (etwa im Rahmen einer Pseudopotentialmethode ^{5,44}) kann an folgende Erweiterungen gedacht werden:

- a) Verwendung von LIE-Reihen ⁴⁵ zur praktikablen Darstellung von $(\varphi^M)^{-1}$. In der Arbeit von B.J.LAURENZI ³³ (1972) wird gezeigt, daß die lineare partielle Differentialgleichung

$$\left[\tilde{z} \frac{\partial}{\partial \tilde{z}} - z_3 \frac{\partial}{\partial z_3} \right] f = 2f$$

Zugang zur LIE-Gruppe $SL(2)$ eröffnet. Obige Gleichung erhält man, wenn der homonukleare Fall anstelle des in 4.3. abgehandelten allgemeineren Systems zugrundegelegt wird. Die LIE-Reihen werden zur Darstellung der Lösung nichtlinearer Gleichungssysteme herangezogen.

b) Führt man in einem allgemeineren Gleichungssystem

$$y_r = \varphi_r(z_1, z_2, \dots, z_n) \quad r=1, \dots, m \quad m < n$$

Restriktionen ein, so erhält man in Analogie zum Vorgehen in 5.1. eine K-Matrix und:

$$J_e = J_o + K \quad (7-1)$$

Lassen sich diese Restriktionen physikalisch motivieren und mathematisch modellhaft beschreiben, so kann u.U. die K-Matrix aus betragsmäßig kleinen Elementen bestehen, und es gilt:

$$J_e^{-1} = J_o^{-1} - J_o^{-1} K J_o^{-1} + J_o^{-1} K J_o^{-1} K J_o^{-1} - \dots$$

$$J_e^{-1} = J_o^{-1} - J_o^{-1} K J_e^{-1}$$

$$K \approx 0 \Rightarrow J_{e(0)}^{-1} \approx J_o^{-1}$$

(Darin tritt K wie das Störpotential V in der

DYSON-Gleichung⁴⁶ auf:

$$G = G_0 - G_0 V G$$

G, G_0 : gestörte bzw. ungestörte GREENs-Funktionen)

Die Betrachtung von J_0 ist wesentlich einfacher als die von J_e . (Vergl. 5.1.)

Die Gleichung (7-1) kann man so interpretieren, als ob durch K ein „ Untergrund “ abgespalten ist, indem alle Wechselwirkungen , die man nur ungenügend kennt oder nicht berücksichtigen will, subsumiert sind.

- c) E.RUCH⁴⁷ charakterisiert Liganden durch die Zuordnung eines Skalars zum entsprechenden Ligandenplatz. Variation dieses Skalars in einer bestimmten Folge ergäbe dann eine Molekülklasse.

Dies erscheint äquivalent zur Bewertung des dem Zweizentrensystem zugeordneten Graphen (3-5) durch z_i bzw. y_r . Durch systematische Abänderung eines der drei z_i ist somit eine Molekülklasse gegeben. Die Graphen $\varphi_r(z_i)$ (nicht zu verwechseln mit den Graphen , bestehend aus Ecken und Kanten) ergeben die begleitende Änderung der Bewertung y_r .

Das Trendverhalten (Änderungen der Eigenschaften der Moleküle innerhalb einer Molekülklasse) wird

in der HMO-Theorie u.a. durch Änderungen des Zahlenwertes für COULOMB- und Resonanzintegrale beschrieben (z.B. induktive Effekte). Es genügt also für die Modellabbildung ϕ^M , die Bewertungen y_r bis auf eine additive Konstante richtig zu beschreiben.

In dem (algebraischen und phänomenologischen) Ausbau dieses Gedankengangs wird eine praxisorientierte Rechtfertigung der Einführung von Modellabbildungen erwartet.

- d) Ausdehnung der abbildungstheoretischen Diskussion auf lineare (unverzweigte) Systeme mit mehr als zwei Zentren:

Konstruiert man eine Modellabbildung entsprechend der graphentheoretischen Kopplung, so ist zu erwarten, daß sich die Abbildungseigenschaften nicht grundsätzlich ändern. Dies kann durch Berechnung der entsprechenden Funktionaldeterminante verifiziert werden.

Eine vollständige Berechnung in Einelektronen-näherung, die dann auch Dreizentrenintegrale umfaßt, ist bisher wegen des Aufwandes nicht durchgeführt worden, stellt aber ein wichtiges Projekt für weitere Entwicklungen dar.

Neben diesen primären Erweiterungen sollten auch die Möglichkeiten zur Extrapolation ausgebaut werden. Dabei wird insbesondere an eine verstärkte Anwendung des Abbildungsgrad gedacht. Starke Impulse sind auch von der Katastrophentheorie von R. THOM¹⁰ zu erwarten, vor allem, was die Stabilität mathematischer Modelle (hier also ϕ^M als Modell

für die HÜCKEL-Parameter als Funktion der Parameter der SCHRÖDINGER-Gleichung) anbelangt.

Zusammen mit einem Katalog von Extrapolationen (Homöomorphismus, Homotopie u.s.w.) liegt dann eine Methode vor, die sich in ihren Grundfragen nur mit Existenz und Eindeutigkeit von φ^{-1} , sowie mit der Unabhängigkeit der φ_r befaßt, nicht aber die numerische Reproduktion semiempirischer Parameter fordert.

Durch diese Freiheit stellt sich die Deutung der HÜCKEL-Parameter durch Diskussion der Abbildungseigenschaften als eine in vielen Fragestellungen geeignete Alternative zu ab-initio-Deutungen dar.

7.2. Zusammenfassung

Anlaß zur vorliegenden Studie gab die Zweiseitigkeit der HMO-Parameter:

Einerseits wird mit ihnen in der Praxis, wie mit unabhängigen Variablen umgegangen. D.h. es werden ihnen beliebig Zahlenwerte zugeordnet und diese außerdem unabhängig voneinander variiert (etwa um Kenngrößen zu berechnen).

Andererseits sind die HMO-Parameter, eine (wenn auch nicht sehr direkte) Folge der quantenmechanischen Behandlung der Moleküle. Daher sind sie letztlich Funktionen der Parameter der SCHRÖDINGER-Gleichung.

Es stehen sich also gegenüber:

HMO-Praxis: HMO-Parameter als unabhängige Variable

Quantenmechanik: HMO-Parameter als abhängige Variable.

Damit hieraus keine Widersprüchlichkeiten resultieren, muß die Beziehung

Parameter der SCHRÖDINGER-Gleichung	—————→	HMO-Parameter
--	--------	---------------

(das ist die Abbildung φ) bestimmte Mindestanforderungen erfüllen.

Es ergeben sich drei Kriterien, von denen zwei die Arbeitsweise der HMO-Theorie und eines die theoretische (aber qualitative) Fundierung sicherstellen:

- a) Jede numerische Festlegung der HMO-Parameter soll sich in Zahlenwerten der Parameter der SCHRÖDINGER-Gleichung widerspiegeln.
(Surjektivität der Abbildung φ)
- b) Der Bezug zu den Parametern der SCHRÖDINGER-Gleichung soll eindeutig sein.
(Injektivität der Abbildung φ)
- c) Die HMO-Parameter sollen unkorreliert voneinander variiert werden können, so daß man induktive Effekte, Molekülreihen (homologe Reihen) u.s.w. simulieren kann
((nichtlineare) Unabhängigkeit der Komponenten der Abbildung φ).

Anhand eines Einelektronen-Zweizentrensystems wird eine Modellabbildung φ^M konstruiert, die einfach genug ist, um noch die drei Kriterien auf sie anwenden zu können.

Parallel dazu wird eine ad hoc Modellabbildung betrachtet, die aus der Zuordnung

COULOMB-Integral $\longrightarrow$ atomare Größe

Resonanzintegral $\longrightarrow$ molekulare Größe

motiviert ist: „ φ_{GK}^M ” (GK: graphentheoretische Kopplung)

Diese dient wegen ihres noch einfacheren analytischen Aufbaus (im Vergleich zu φ^M) zur Veranschaulichung, aber auch in Anbetracht ihres Zustandekommens als eine Verallgemeinerung von φ^M .

Die Diskussion von φ_{GK}^M erbringt:

- i) Wenn das Resonanzintegral als stetige Funktion streng monoton vom Bindungsabstand abhängt, dann ist die Abbildung injektiv.
- ii) Die funktionalen Komponenten von φ_{GK}^M sind voneinander nicht abhängig.

Damit ist für φ_{GK}^M b) und c) beantwortet:

- 1s, 2p $_{\pi}$: injektive Abbildung, Komponenten der Abbildung unabhängig.
- 2s, 2p $_{\sigma}$: nichtinjektive Abbildung, Komponenten der Abbildung unabhängig.

Um den methodischen Gesichtspunkt dieser Arbeit nicht zu vernachlässigen, wird ein systematisches Instrument eingeführt: die Funktionaldeterminante.

Ihre Berechnung bringt für φ^M zwei wichtige Ergebnisse:

- a) Die Komponenten von φ^M sind nicht voneinander abhängig.
- b) φ^M ist für alle vier betrachteten Orbitaltypen (1s, 2s, 2p $_{\sigma}$ und 2p $_{\pi}$) fast überall lokal umkehrbar.
- c) Die Existenz von Nullstellen der Funktionaldeterminante für 2s und 2p $_{\sigma}$ weist auf die Nichtinjektivität der entsprechenden Abbildung hin (beweist sie aber nicht).

Für die weiteren Untersuchungen wird im wesentlichen eine graphische Methode angewendet. Es stehen dabei homonukleare 2p $_{\sigma}$ - bzw. 2p $_{\pi}$ -Systeme im Vordergrund.

Mit Hilfe dieser Methode wird gefunden:

- a) Beide Abbildungen sind nicht surjektiv. Nicht jede beliebige Zuweisung von Zahlen ist zulässig.
- b) $2p_{\pi}$: Die Abbildung ist injektiv.
- c) $2p_{\sigma}$: Die Abbildung ist nichtinjektiv.
- d) Es kann sowohl für $2p_{\pi}$ als auch für $2p_{\sigma}$ für den Bereich negativer Werte der HÜCKEL-Parameter eine Abschätzung angegeben werden.
Diese ist eng mit dem Ort der Nullstellen der Funktionaldeterminante verbunden.

Die Bedeutung von (Nicht)injektivität und Nichtsurjektivität wird anhand einer HMO-Behandlung von π -Charge-Transfer-Komplexen erläutert. Die Überlegungen zu diesem Problem leiten über zu einer weit grundsätzlicheren Fragestellung:

Mit welchen Änderungen hat man zu rechnen, wenn man von der Modellabbildung ϕ^M zu umfassenderen Abbildungen übergeht (solche, die z.B. aus umfangreicheren HAMILTON-Operatoren resultieren).

Diese Fragestellung klang bereits in den vorangegangenen Erörterungen immer wieder an und es haben sich dabei die Monotonieeigenschaften als besonders wichtig herausgestellt.

Es wird den allgemeinen Verfahren zur Diskussion der Abbildungseigenschaften bei Ausdehnung der Abbildung ϕ^M auf andere der Vorrang gegeben. D.h. es wird nicht Wert auf explizite Rechnungen via umfassenderen effektivi-

ven HAMILTON-Operator gelegt, sondern vielmehr im weitesten Sinn auf die Stabilität des verwendeten Modells (φ^M) gegenüber gewissen (kleinen) Störungen. Es interessieren in diesem Zusammenhang diejenigen Extrapolationsmöglichkeiten, die die Aussagen über φ^M unverändert lassen oder definiert ändern. Dementsprechend wird φ^M u.a. hinsichtlich

- Homöomorphismus
- Homotopie
- Abbildungsgrad
- Transversalität

diskutiert.

Ist φ^M genügend stabil, dann ist φ^M repräsentativ für φ und damit ist das Ergebnis dieser Arbeit wie folgt zu formulieren:

Mit bestimmten Vorsichtsmaßnahmen (Begrenzung des Zahlenvorrats für HÜCKEL-Parameter) ist die durch $2p_\pi$ - Orbitale gegebene (klassische) HMO-Theorie in ihrer Arbeitsweise und in ihrer theoretischen Fundierung gerechtfertigt, während für die $2p_\sigma$ - HMO-(ähnliche-)Theorie ein eindeutiger Bezug zu den Parametern der SCHRÖDINGER-Gleichung nicht möglich ist, die theoretische Fundierung also fehlt.

8. Anhang

8.1. Diagramme

Vorbemerkung:

Eine mögliche Ausgabeform in EDV-Anlagen ist die graphische Ausgabe. Diese wurde hier genutzt und eine Auswahl dieser Diagramme wird hier gezeigt.

Die Diagramme wurden am Trommelplotter des LEIBNIZ-RECHENZENTRUMS der BAYERISCHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN erstellt ⁴⁸ .

Als Darstellungsform wurden Höhenliniendiagramme

gewählt, da man mit diesen die Abhängigkeit von ϕ_r^M von zwei der drei z_i - Variablen überblickt.

Zur numerischen Erzeugung der Höhenlinien sind die Bibliotheksprozeduren „ BICUB ” und „ BICONT ” herangezogen worden.

Folgende Notation wird verwendet:

a) Als „ Zeichenfolge ” werden die Zeichen verstanden, die die einzelnen Höhenlinien markieren.

b) Als Zeichen werden verwendet:

i) Zeichen, wie : + , x , o , ...

ii) Große Buchstaben

c) Es sei U entweder y_r oder S (Überlappungsintegral), dann wird wie folgt gelesen:

i) „U(„ Zeichenfolge ") = $U_1(U_2)U_3$ ”

Erstes Zeichen : $U = U_1$

nachfolgende Zeichen : $U = U_1 + k \cdot U_2 \quad k = 1, 2, \dots, k_0 - 1$

Letztes Zeichen : $U = U_3 = U_1 + k_0 \cdot U_2$

ii) „U(„ Zeichenfolge ") = $U_1, U_2, U_3, \dots$ ”

Nacheinander nimmt U den Wert U_1, U_2, U_3 u.s.w.

an und wird durch das erste, zweite, dritte Zeichen markiert.

Abb. 1

Dargestellt : $HL(H_{12})$, 1s

Ordinate : z_2

Abszisse : z_1

Konstante : $z_3 = 1.5$ a.E.

Werte : $H_{12}(A,B,C,D,E,F) = -1.945(0.278)-0.278$

Bemerkungen : Analog dazu: 2s ; man beachte die $NM(z_1)$
bzw. $NM(z_2)$

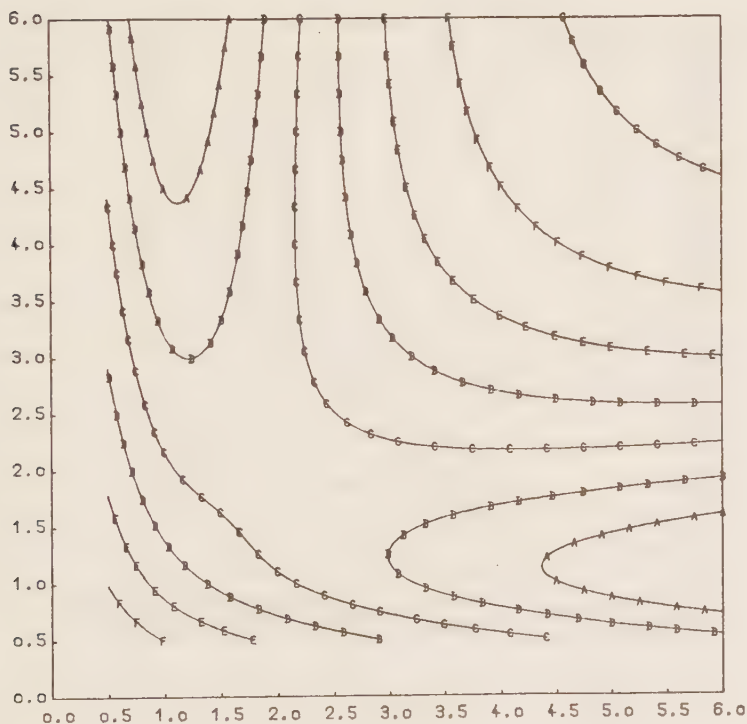


Abb. 2

Dargestellt : $HL(H_{12})$, $2p_{\pi}$

Ordinate : z_2

Abszisse : z_1

Konstante : $z_3 = 2$ a.E.

Werte : $H_{12}(A,B,C,D,E,F,G) = -1.174(0.168)-0.168$

Bemerkungen : Analog dazu: $2p_{\sigma}$; man beachte die $NM(z_1)$
bzw. $NM(z_2)$

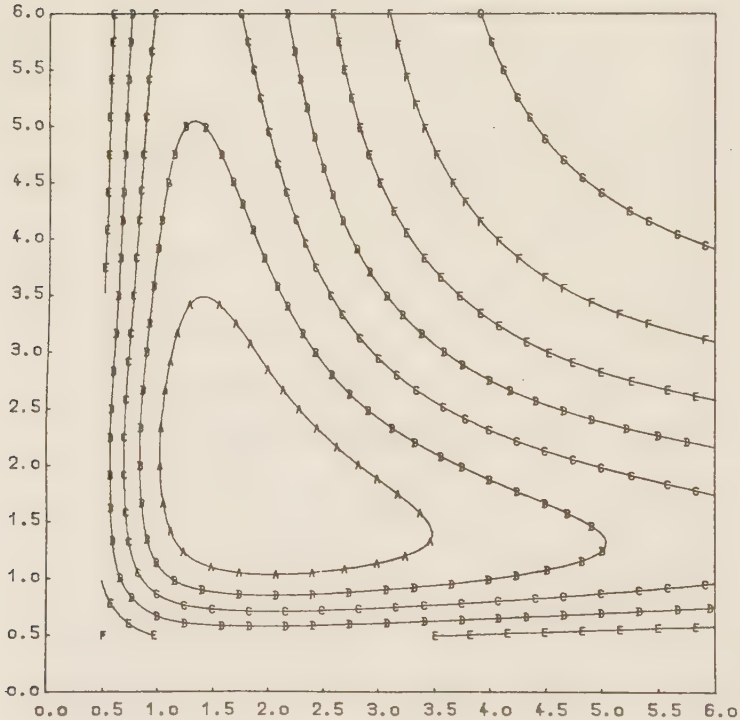


Abb. 3

Dargestellt : $HL(H_{12})$, 1s

Ordinate : z_1

Abszisse : z_3

Konstante : $z_2 = 3$ a.E.

Werte : $H_{12}(A,B,C,D,E,F,G,H) = -3.5 , -1.7 , -0.8$
 $-0.4 , -0.2 , -0.1$
 $-0.05 , -0.025$

Bemerkungen : $M(z_3)$, $NM(z_1)$

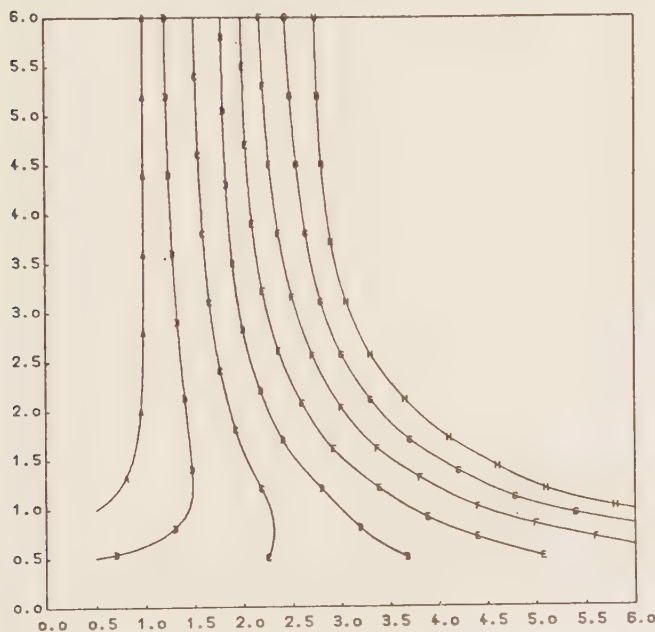


Abb. 4

Dargestellt : $HL(S)$, 1s

Ordinate : z_1

Abszisse : z_3

Konstante : $z_2 = 3 \text{ a.E.}$

Werte : $S(B,C,D,E) = 0.4(-0.1) 0.1$

Bemerkungen : Qualitative Übereinstimmung mit $HL(H_{12})$ von

Abb. 3

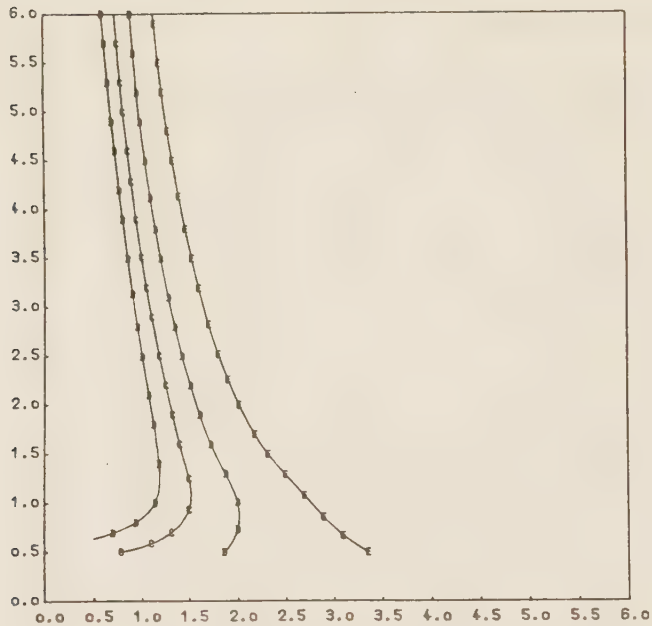


Abb. 5

Dargestellt : $HL(H_{12})$, 2s

Ordinate : z_1

Abszisse : z_3

Konstante : $z_2 = 3 \text{ a.E.}$

Werte : $H_{12}(A,B,C,D,E,F,G) = -10, -5, -2.5, -1.25, -0.6$
 $-0.3, -0.15$

Bemerkungen : Analog zu Abb.3

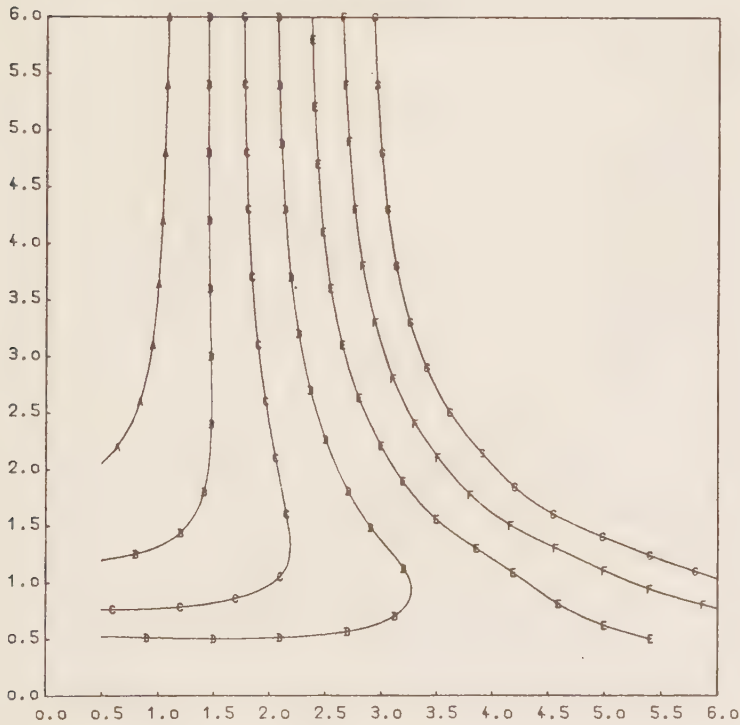


Abb. 6

Dargestellt : $HL(S)$, $2s$

Ordinate : z_1

Abszisse : z_3

Konstante : $z_2 = 3 \text{ a.E.}$

Werte : $S(B,C,D,E) = 0.4(-0.1)0.1$

Bemerkungen : Qualitative Übereinstimmung zu $HL(H_{12})$ von

Abb. 5

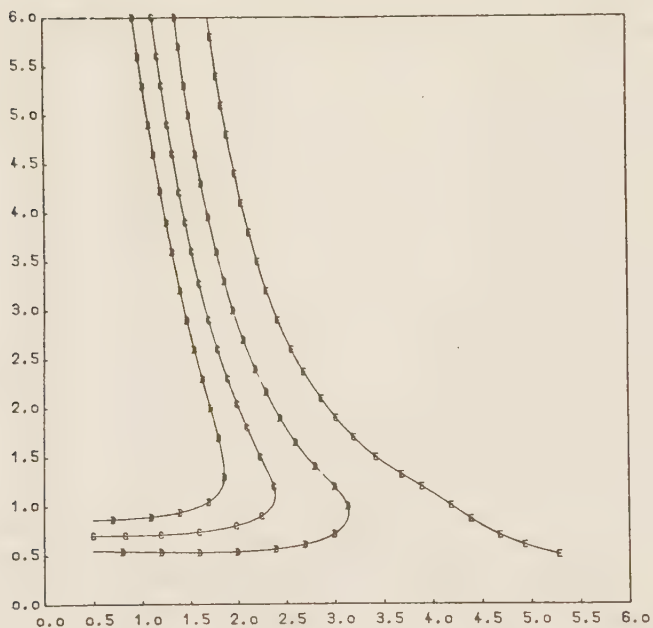


Abb. 7

Dargestellt : $HL(H_{11})$, $2p_\sigma$

Ordinate : z_1

Abszisse : z_3

Konstante : $z_2 = 3 \text{ a.E.}$

Werte : $H_{11}(B,C,D,E,F) = -15(3)-3$

Bemerkungen : Schichtung des „ H_{11} -Gebirges “ eher parallel zur z_3 - Achse als zur anderen.

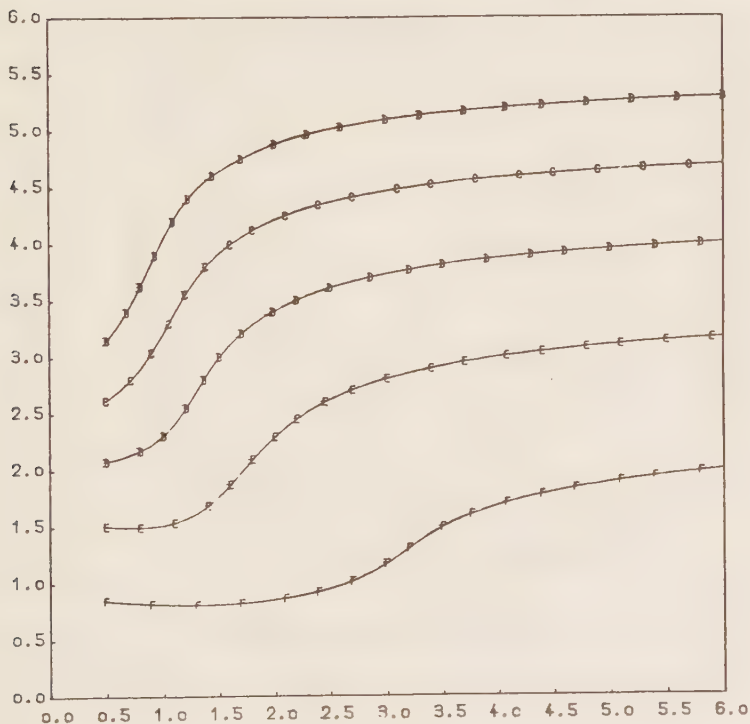


Abb. 8

Dargestellt : $HL(H_{12})$, $2p_0$

Ordinate : z_1

Abszisse : z_3

Konstante : $z_2 = 3$ a.E.

Werte : $H_{12}(A,B,C,D,E,F,G) = -6, -3, -1, -0.5, -0.3,$
 $-0.1, -0.05$

Bemerkungen : $NM(z_3)$, $NM(z_1)$

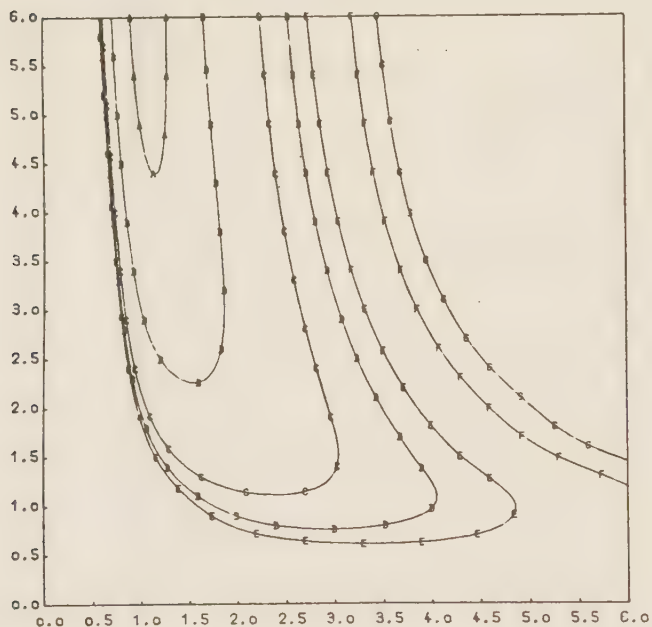


Abb. 9

Dargestellt : $HL(S)$, $2p_\sigma$

Ordinate : z_1

Abszisse : z_3

Konstante : $z_2 = 3$ a.E.

Werte : $S(B,C,D,E,F) = 0.25(-0.05)0.05$

Bemerkungen : Qualitative Übereinstimmung zu $HL(H_{12})$
von Abb. 8

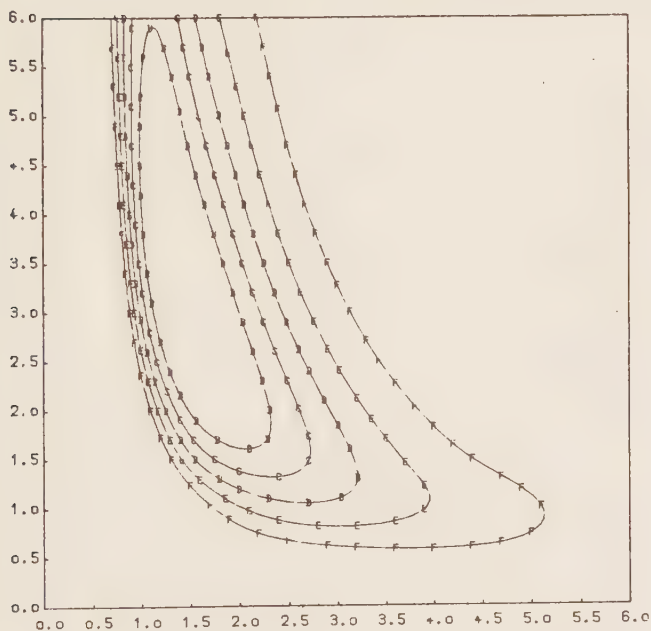


Abb. 10

Dargestellt : $HL(H_{11})$, $2p_{\pi}$

Ordinate : z_1

Abszisse : z_3

Konstante : $z_2 = 3$ a.E.

Werte : $H_{11}(x, \square, \diamond, \triangle, \circ) = -15(3) - 3$

Bemerkungen : analog zu Abb. 7 , die nicht dargestellten

$HL(H_{11})$ 1s und $HL(H_{11})$ 2s gleichen Abb. 10

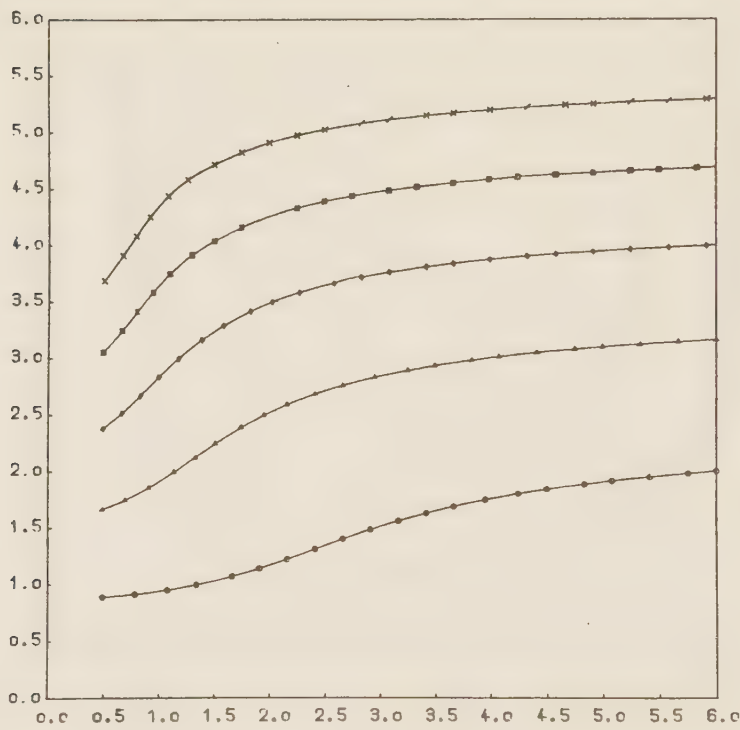


Abb. 11

Dargestellt : $HL(H_{12})$, $2p_{\pi}$

Ordinate : z_1

Abszisse : z_3

Konstante : $z_2 = 3 \text{ a.E.}$

Werte : $H_{12}(A,B,C,D,E,F,G) = -12, -6, -3, -1.5, -0.75,$
 $-0.4, -0.2$

Bemerkungen : $M(z_3)$, $NM(z_1)$

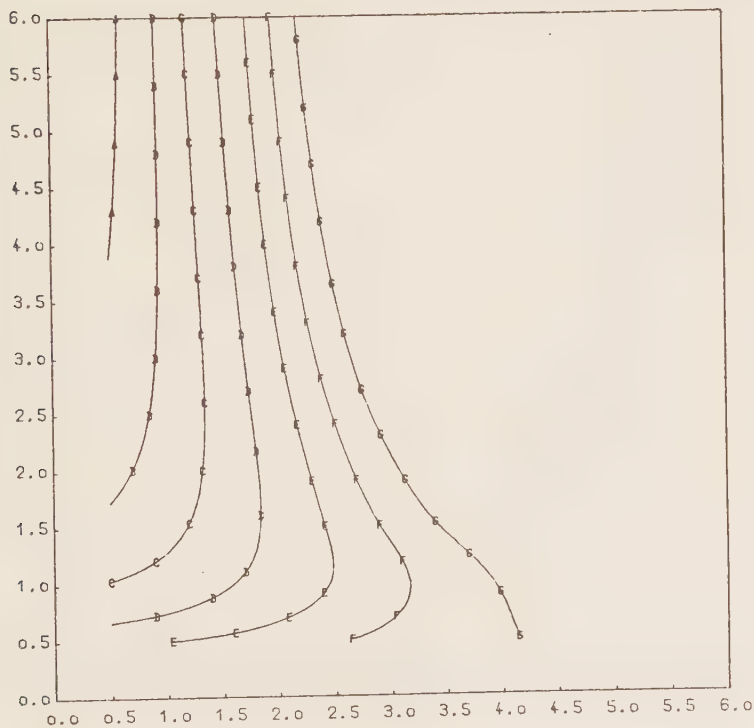


Abb. 12

Dargestellt : $HL(S)$, $2p_\pi$

Ordinate : z_1

Abszisse : z_3

Konstante : $z_2 = 3 \text{ a.E.}$

Werte : $S(\times, \square, \diamond, \Delta, \circ, \cdot) = 0.3, 0.2, 0.1, 0.08, 0.06, 0.04$

Bemerkungen : Qualitative Übereinstimmung zu $HL(H_{12})$
von Abb. 11

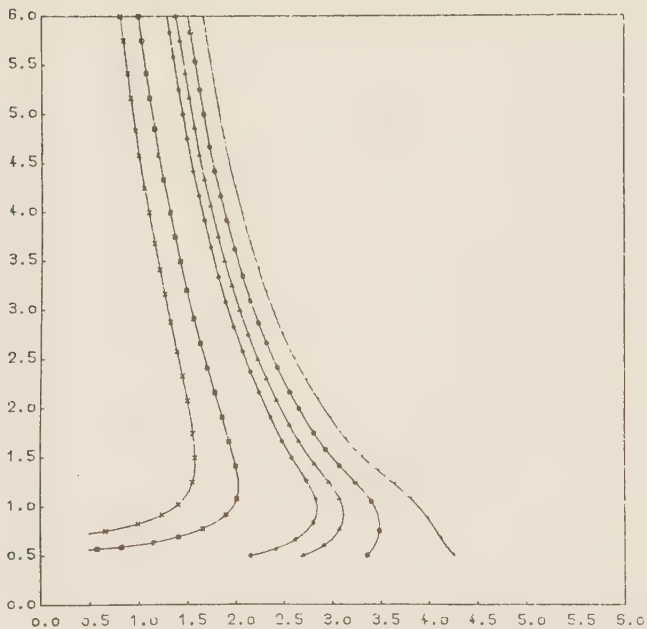


Abb. 13

Dargestellt : $HL(H_{11})$, $2p_{\sigma}$

Ordinate : z_1

Abzisse : z_3

Konstante : $z_2 = 1$ a.E.

Werte : $H_{11}(x, \square, \diamond, \Delta, \circ, \cdot) = -15, -12, -9, -6, -3, -1$

Bemerkungen : Eine andere Konstante ($z_2 = 1$ a.E.) ändert nichts am qualitativen Erscheinungsbild.

Vergl. Abb. 7

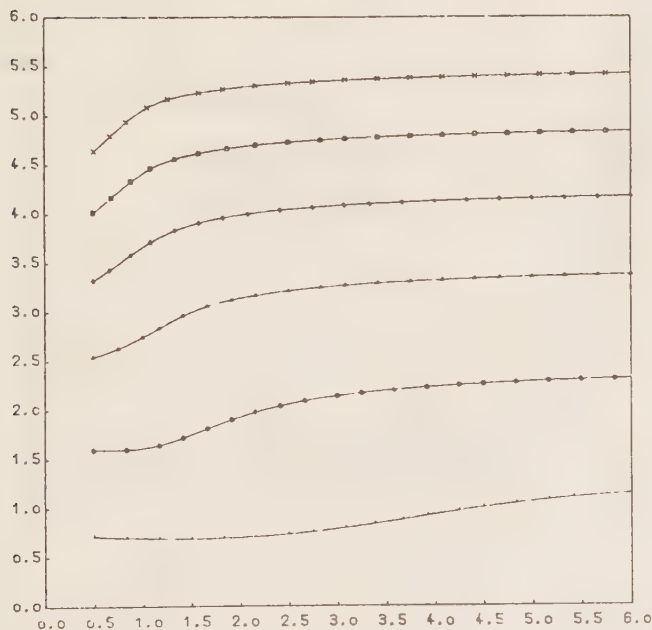


Abb. 14

Dargestellt : $HL(H_{12})$, $2p_{\sigma}$

Ordinate : z_1

Abszisse : z_3

Konstante : $z_2 = 1$ a.E.

Werte : $H_{12}(A,B,C,D,E,F,G) = -0.736$ (0.105) -0.105

Bemerkungen : Analoges Bild wie in Abb. 8

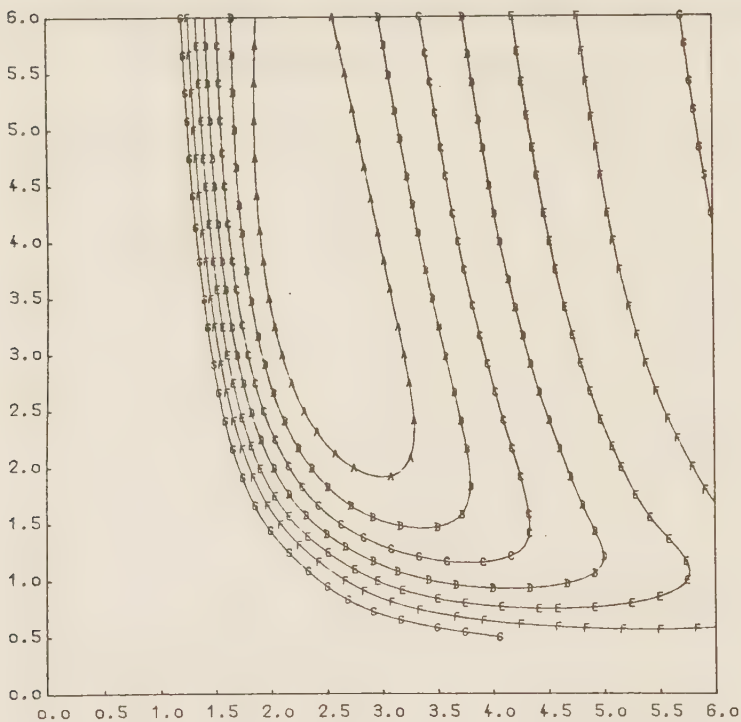


Abb. 15

Dargestellt : $HLNK(z_1, z_3)$, $2p_\pi$
Stark ausgezogene Linien : $HL(H_{11})$
Schwach ausgezogene Linien: $HL(H_{12})$

Ordinate : z_1
Abszisse : z_3
Konstante : $z_2 = 3 \text{ a.E.}$
Werte : H_{11} : wie in Abb. 10
 H_{12} : wie in Abb. 11
Bemerkungen : Siehe nächste Seite.

Abb. 16

Dargestellt : $HLNK(z_1, z_3)$, $2p_\sigma$
Stark ausgezogene Linien : $HL(H_{11})$
Schwach ausgezogene Linien: $HL(H_{12})$

Ordinate : z_1
Abszisse : z_3
Konstante : $z_2 = 3 \text{ a.E.}$
Werte : H_{11} : wie in Abb. 7
 H_{12} : wie in Abb. 8
Bemerkungen : Siehe übernächste Seite.

Abb. 15

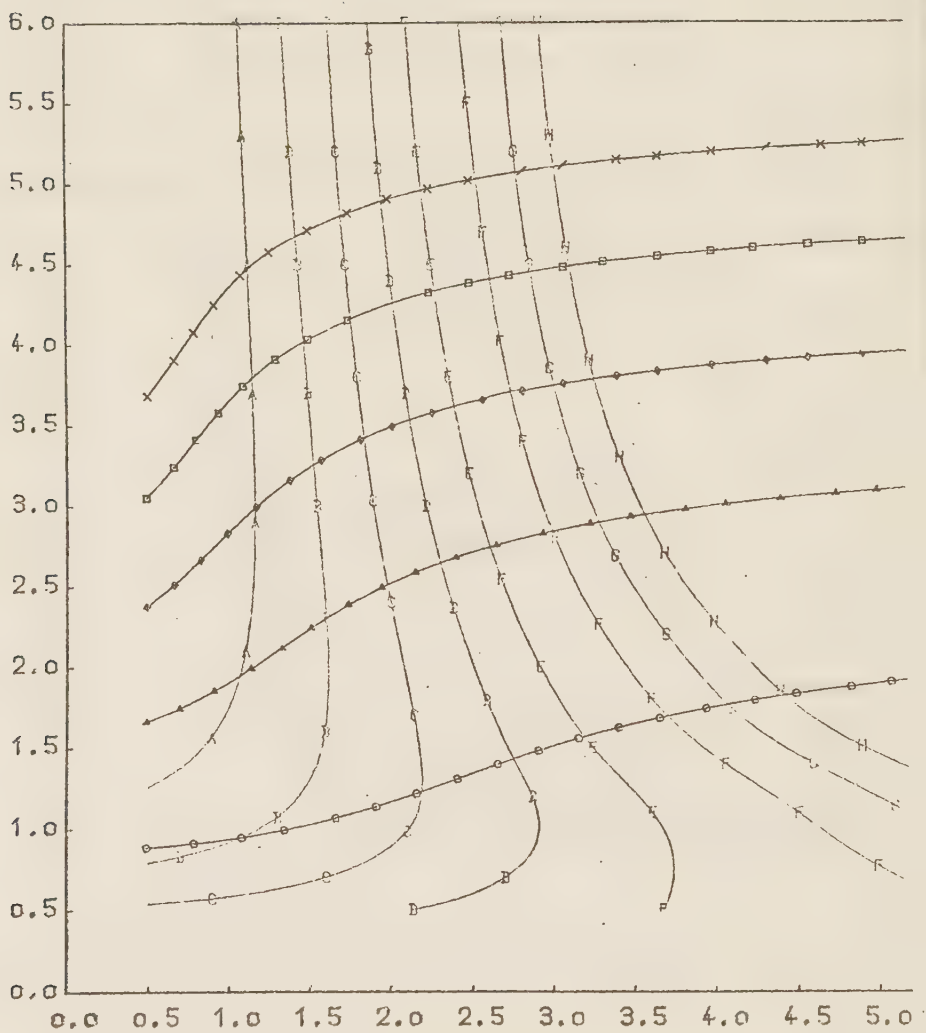
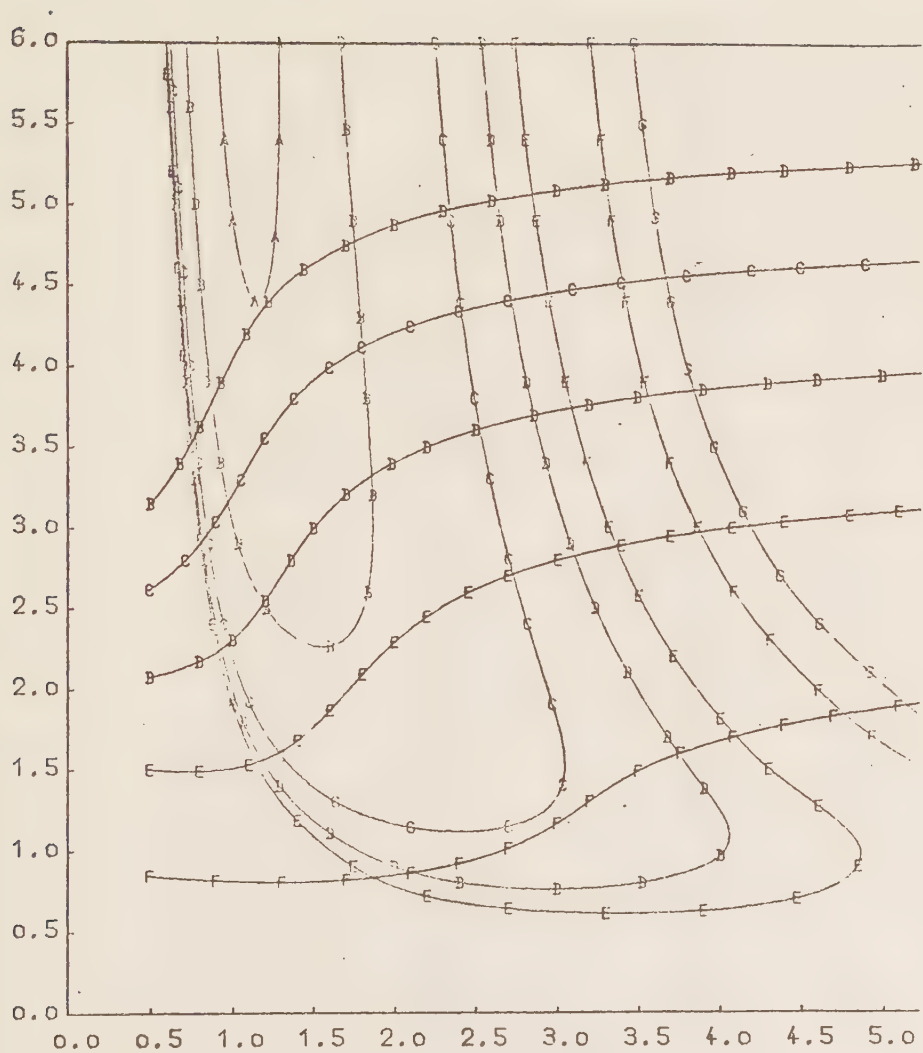


Abb. 16



8.2. Tabellen zum homonuklearen Fall

Alles in atomaren Einheiten.

a) $2p_{\pi}$ (auszugsweise)

$\tilde{z}$	z_3	$\tilde{\alpha}$	$\tilde{\beta}$	$\det \tilde{J}$
1	0.5	-1.469	-1.448	-2.5242'-1
1	1.0	-1.395	-1.312	-4.7016'-1
1	1.5	-1.304	-1.130	-5.9474'-1
1	2.0	-1.214	-9.338'-1	-6.2065'-1
1	2.5	-1.133	-7.473'-1	-5.7635'-1
1	3.0	-1.063	-5.825'-1	-4.9553'-1
1	3.5	-1.004	-4.443'-1	-4.0376'-1
1	4.0	-9.539'-1	-3.327'-1	-3.1642'-1
1	4.5	-9.118'-1	-2.454'-1	-2.4082'-1
1	5.0	-8.761'-1	-1.786'-1	-1.7917'-1
2	0.5	-5.579	-5.248	-7.5225
2	1.0	-4.857	-3.735	-9.9303
2	1.5	-4.253	-2.330	-7.9285
2	2.0	-3.816	-1.331	-5.0627
2	2.5	-3.504	-7.142'-1	-2.8668
2	3.0	-3.278	-3.659'-1	-1.5086
2	3.5	-3.108	-1.808'-1	-7.5578'-1
2	4.0	-2.977	-8.682'-2	-3.6539'-1
2	4.5	-2.872	-4.073'-2	-1.7191'-1
2	5.0	-2.788	-1.874'-2	-7.9158'-2
4	0.5	-1.943'+1	-1.494'+1	-1.5889'+2
4	1.0	-1.526'+1	-5.324	-8.1003'+1
4	1.5	-1.311'+1	-1.463	-2.4138'+1
4	2.0	-1.191'+1	-3.473'-1	-5.8462
4	2.5	-1.115'+1	-7.494'-2	-1.2665
4	3.0	-1.064'+1	-1.513'-2	-2.5537'-1

b) $2p_{\sigma}$ (auszugsweise)

$\tilde{x}$	z_3	$\tilde{\alpha}$	$\tilde{\beta}$	$\det \tilde{J}$
1	0.5	-1.549	1.348	2.1506
1	1.0	-1.598	9.810 ['] -1	2.7622
1	1.5	-1.573	5.481 ['] -1	2.5352
1	2.0	-1.485	1.579 ['] -1	1.9967
1	2.5	-1.371	-1.377 ['] -1	1.3943
1	3.0	-1.257	-3.286 ['] -1	8.5708 ['] -1
1	3.5	-1.155	-4.281 ['] -1	4.4229 ['] -1
1	4.0	-1.070	-4.585 ['] -1	1.5725 ['] -1
1	4.5	-1.000	-4.426 ['] -1	-1.7915 ['] -2
1	5.0	-9.437 ['] -1	-3.998 ['] -1	-1.1182 ['] -1
2	0.5	-6.392	3.924	4.4195 ['] +1
2	1.0	-5.941	6.316 ['] -1	3.1947 ['] +1
2	1.5	-5.028	-1.314	1.3713 ['] +1
2	2.0	-4.279	-1.834	2.5159
2	2.5	-3.775	-1.599	-1.7891
2	3.0	-3.441	-1.145	-2.5287
2	3.5	-3.212	-7.307 ['] -1	-2.0318
2	4.0	-3.047	-4.313 ['] -1	-1.3446
2	4.5	-2.922	-2.405 ['] -1	-8.0137 ['] -1
2	5.0	-2.824	-1.284 ['] -1	-4.4635 ['] -1
4	0.5	-2.377 ['] +1	2.526	5.1115 ['] +2
4	1.0	-1.712 ['] +1	-7.336	4.0255 ['] +1
4	1.5	-1.377 ['] +1	-4.581	-4.0459 ['] +1
4	2.0	-1.219 ['] +1	-1.725	-2.1513 ['] +1
4	2.5	-1.130 ['] +1	-5.134 ['] -1	-7.1416
4	3.0	-1.072 ['] +1	-1.326 ['] -1	-1.9385
4	3.5	-1.032 ['] +1	-3.108 ['] -2	-4.6703 ['] -1
4	4.0	-1.002 ['] +1	-6.791 ['] -3	-1.0376 ['] -1
4	4.5	-9.794	-1.406 ['] -3	-2.1719 ['] -2
4	5.0	-9.612	-2.791 ['] -4	-4.3419 ['] -3

8.3. Abkürzungen und einige verwendete Zeichen

Sg	: SCHRÖDINGER-Gleichung
GK	: graphentheoretische Kopplung
$M(z_i)$	: streng monoton in bezug auf z_i
$NM(z_i)$	: nicht monoton in bezug auf z_i
FD	: Funktionaldeterminante
HL	: Höhenlinie
HLNK	: Höhenliniennetzkarte
Bp	: Berührungspunkt
EN	: elektrostatische Nichtmonotonie
GN	: geometrische Nichtmonotonie
CT	: Charge-Transfer , im engeren Sinn: BV und LT
BV	: Bindungsverstärkung
LT	: Ladungstransfer
RG	: Weder BV noch LT
φ, φ'	: Abbildungen : $\mathbb{R}^n \longrightarrow \mathbb{R}^n : z \longmapsto y$ nicht näher spezifiziert.
φ^M	: analytisch verifizierte (konkrete) Abbildung , Modellabbildung , im engeren Sinn: Abbildung entsprechend 3.
φ^B	: Die „ beste “ Abbildung, die man für die Zuordnung der Parameter der SCHRÖDINGER-Gleichung zu den HÜCKEL-Parametern finden kann.Im engeren Sinn: Die „ beste “ Abbildung, die aus (2-2) resultiert.

- φ_{GK}^M : spezielle Modellabbildung, die von den z_i gemäß (4-7) abhängt. Sie wird i.a. realisiert durch Verwendung von (4-4) für die erste und dritte und von φ_2^M für die zweite Komponente von φ_{GK}^M .
- $\tilde{\varphi}^M$: Abbildung wie φ^M , aber für homonukleare Systeme.
- $\mathcal{Y}_R$: entweder $\tilde{\alpha}$, $\tilde{\beta}$ (homonukleares System) oder H_{11} , H_{12} , H_{22} (heteronukleares System)
- N : spezielle Menge der z - Tripel :
- $$\{(z_1, z_2, z_3) : 0.5 \leq z_i \leq 5 \text{ a.E. } i=1,2,3\}$$
- (heteronukleares System)
- $\tilde{N}$: $\{(\tilde{z}, z_3) : 0.5 \leq \tilde{z} \leq 5, 0.5 \leq z_3 \leq 5 \text{ a.E.}\}$
- (homonukleares System)
- R : Menge der z -Tupel, im engeren Sinn:
 N (oder eine Teilmenge von N ($z_2 = \text{const}$)) oder $\tilde{N}$
- $\cap$: Durchschnitt von Mengen
- $\cup$: Vereinigung von Mengen
- $\setminus$: Differenz von Mengen. Beispiel:
 $A = \{a, b, c, d\} \quad B = \{a, c\}$
 $A \setminus B = \{b, d\}$
- ∂ : zusammen mit einer Mengenbezeichnung: Rand der entsprechenden Menge.
- $\subset$: Teilmenge von

8.4. Literatur

- 1 : F.F.Seelig : Quantentheorie der Moleküle,eine
Einführung;Georg Thieme Verlag,Stuttgart 1974
- 2 : K.F.Freed : J.Chem.Phys. 60,1765,1974
- 3 : G.Del Re : Adv. Quant.Chem. 8 , 100, 1974
- 4 : H.Hartmann : Physikal. Blätter 29,257,1973
- 5 : P.Westhaus et.al.: J.Chem.Phys. 62 ,1607,1975
R.A.Harris : J.Chem.Phys. 47, 3967,1967
S.Huzinaga,A.A.Cantu : J.Chem.Phys. 55,5543,1971
- 6 : A.Streitwieser : Molecular Orbital Theory for
Organic Chemists; J.Wiley Sons Inc,New York 1961

E.Heilbronner,H.Bock : Das HMO-Modell und seine An-
wendung;Verlag Chemie,Weinheim/Bergstr. 1968
- 7 : I.Gutman : Fortschr.d.chem.Forschung 42,49,1973
H.Sachs : Publ.Math.(Debrecen) 11,119,1963
R.B.Mallion,N.Trinajstic : Z.Naturforsch.29a,1481,1974
A.Graovac et.al.: Theor.Chim.Acta 26,67,1972
H.Günthard,H.Primas:Helv.Chim.Acta 39,1645,1956
- 8 : R.Hoffmann : J.Chem.Phys. 39,1397,1963
- 9 : L.E.Elsigolc : Variationsrechnung; Bibliographisches
Institut , Mannheim 1970
- 10 : R.Thom : Structural Stability and Morphogenesis;
W.A.Benjamin Inc.,Reading Massachusetts 1975

- 11 : R.McWeeny in: Molecular Orbitals in Chemistry,
Physics and Biology; Ed.: P.O.Löwdin, B.Pull-
man, Academic Press , New York 1964
- 12 : K.F.Freed, S.Iwata: J.Chem.Phys. 65, 1071, 1976
- 13 : R.Brüggemann, F.Reiter, J.Voitländer: Z.Naturforsch.
27a , 1525, 1972
G.A.Bowmaker, S.Hacobian : Aust.J.Chem. 21, 551, 1968
G.A.Bowmaker, S.Hacobian : Aust.J.Chem. 22, 2047, 1969
J.A.Berson : Angew. Chem. 80 , 765, 1968
- 14 : R.Brüggemann, J.Voitländer : Theor.Chim.Acta 34, 301, 1974
R.Brüggemann, J.Voitländer : Vortrag : 10.Symp. Theor.
Chemie , Semmering 1974
- 15 : H.v.Mangoldt, K.Knopp : Einführung in die höhere
Mathematik II; S.Hirzel Verlag , Stuttgart 1965
- 16 : H.Grauert, W.Fischer : Differential- und Integral-
rechnung II ; Springer Verlag , Berlin 1968
- 17 : J.Dieudonné : Grundzüge der modernen Analysis I ;
Vieweg , Braunschweig 1972
- 18 : W.H.Fleming : Functions of Several Variables ;
Addison-Wesley , Reading Massachusetts 1966
- 19 : G.Doetsch : Math.Annalen 99 , 590, 1927
E.Kamke: Mathem.Zeitschr. 39, 672, 1935
K.Knopp, R.Schmidt : Mathem.Zeitschr. 25, 373, 1926
F.Erwe : Differential- und Integralrechnung I;
Bibliographisches Institut, Mannheim 1962
- 20 : R.L.Flurry : J.Phys.Chem. 73, 2111, 1969
- 21 : F.E.Harris : Computational Methods in Quantum Chemistry;
Summer Institute in Quantum Chemistry, Uppsala 1967

- 22 : J.C.Slater : Phys.Rev.36,57,1930
- 23 : H.Preuss : Quantentheoretische Chemie III ;
Bibliographisches Institut , Mannheim 1967
- 24 : P.O.Löwdin: J.Chem. Phys. 19,1570 ,1951
- 25 : C.A.Coulson: Trans.Far.Soc.33,1479,1937
- 26 : W.Kutzelnigg : Angew.Chem.85,551,1973
- 27 : M.Horn,J.N.Murrell:J.Chem.Soc.Faraday Trans.2
70,769,1974
- 28 : K.Deimling: Nichtlineare Gleichungen und Abbildungs-
grade; Springer Verlag , Berlin 1974
- 29 : H.J.Kowalsky : Vektoranalysis I ;Gruyter ,Berlin 1974
H.J.Kowalsky : private Mitteilung
- 30 : H.J.Kowalsky : Lineare Algebra ; Gruyter , Berlin 1967
- 31 : Y.C.Lu : Singularity Theory and an Introduction to
Catastrophe Theory ; Springer Verlag ,Berlin 1976
- 32 : R.Brüggemann,J.Voitländer:Zeitschr.Phys.Chem.N.F.
90 ,205,1974
- 33 : B.J.Laurenzi : Theor.Chim.Acta 13 , 106 , 1969
B.J.Laurenzi,A.F.Saturno: J.Chem.Phys. 53,579,1970
A.F.Saturno,B.J.Laurenzi: J.Chem.Phys. 55,2255,1971
B.J.Laurenzi: Theor.Chim.Acta 28,81,1972
- 34 : J.Linderberg: Chem.Phys.Lett. 1,39,1967
- 35 : P.O.Löwdin: Jour.Mol.Spectroscopy 14,112,1964
- 36 : R.S. Mulliken,W.B.Person: Molecular Complexes;
Wiley Intersciences ,New York 1969
- 37 : H.Vogler et.al. : Tetrahedron 31,2441,1975
- 38 : J.N.Murrell : Quart.Review (London) 191,1961

- 39 : L.C.Allen in : Sigma Molecular Orbital Theory;
Ed.: O.Sinanoglu,K.B.Wiberg, Yale University
Press,New Haven,London , 1970
- 40 : K.Deimling : private Mitteilung
- 41 : H.Steinlein,Mathematisches Institut d. Universi-
tät München; private Mitteilung
- 42 : M.A. Krasnoselski u.a.: Vektorfelder in der Ebene;
Akademie-Verlag,Berlin 1966
- 43 : D.Kracht,W.C.Nieuwpoort: Chem.Phys.Lett.9,48,1971
- 44 : L.Szasz : Z.Naturforsch.32a,252,1977
- 45 : W.Gröbner : Die LIE-Reihen und ihre Anwendungen;
Deutscher Verlag der Wissenschaften,Berlin 1967
- 46 : J.M.Ziman: Elements of Advanced Quantum Theory;
Cambridge University Press,1969
- 47 : E.Ruch : Theor.Chim.Acta 11,183,1968
E.Ruch,A.Schönhofer : Theor.Chim.Acta 10,91,1968
E.Ruch : Angew.Chem. 89,67,1977
- 48 : Chr.Reinsch: Das LRZ-Programmsystem zur graphischen
Ausgabe, Teil I; LRZ-Benutzerschrift Nr. 7302/2

Lebenslauf

28.10.1943	Geburt in Leisnig (Sachsen)
1950 - 52	Besuch der Volksschule an der Schwan- thalerstr. 87
1952 - 55	Besuch der Volksschule an der Türken- str.
1955	Übertritt an die Rudolf-Steiner-Schule
1964	Abitur
WS 1964/65	Studienbeginn an der Universität München, Chemie
Oktober 1967	Vordiplomprüfung
Februar 1971	Hauptdiplomprüfung
SS 1971 - WS 1972	Diplomarbeit bei Prof.Dr.J.Voitländer
WS 1972/73	Annahme des Dissertationsthema bei Prof.Dr.J.Voitländer , Phys.-Chem. Institut der Universität München
seit 1974	Verw.wiss.Ass.St. am Phys.-Chem. Inst. der Universität München

